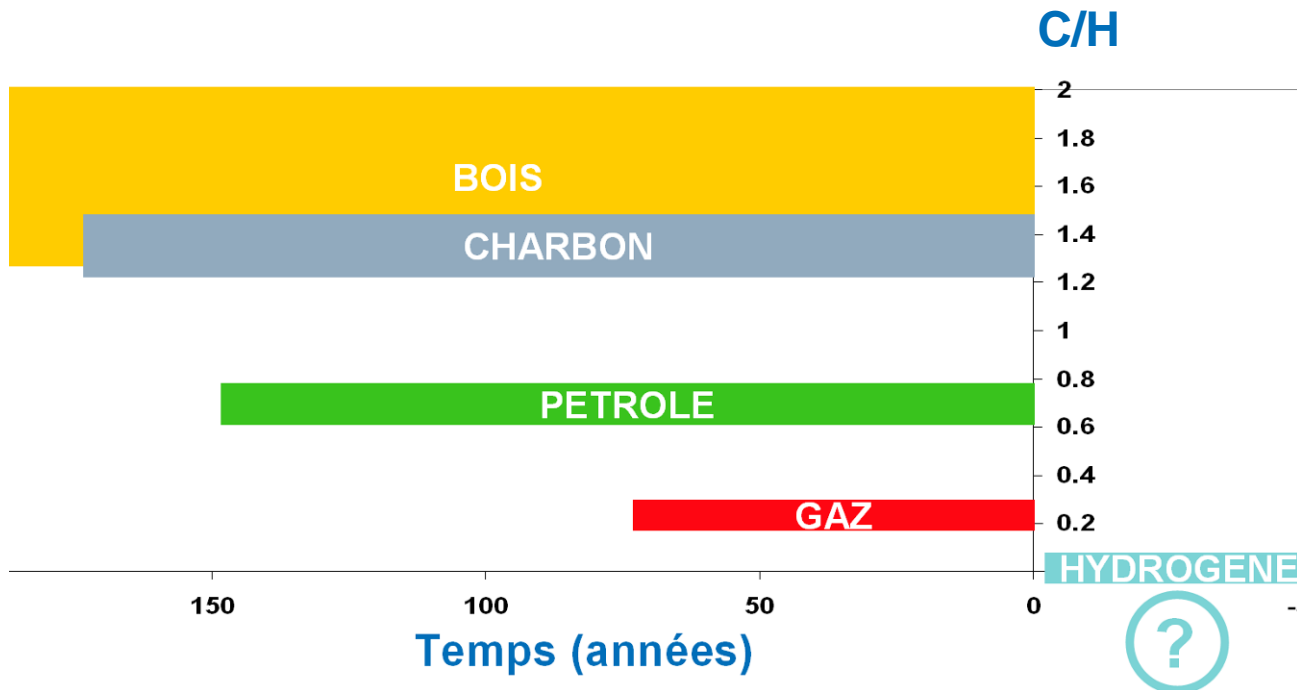



# L'hydrogène naturel: Une nouvelle source d'énergie?

Recherche exploratoire pour une nouvelle source d'énergie primaire, propre et durable.

*Deville E.,  
Prinzhofer A.,  
Beaumont V.,  
Vacquant Ch.,  
Zgonnik V.,  
Pillot D.,  
Toulhoat H.,  
Larin N.,  
Larin V.,  
Guelard J.*





H<sub>2</sub> (+ HC, He)

## ➤ Intérêts

1

✓ Energie primaire, durable et propre  
( $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ )

2

✓ Gaz très non-conventionnels ('abiotiques')  
*produit dérivé de l'H<sub>2</sub> par réduction du CO<sub>2</sub>*  
( $4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ )  
+ Hélium  
+ Interférences avec les systèmes pétroliers classiques

3

### Fixation du CO<sub>2</sub> de l'air

✓ Intérêt pour le captage et la séquestration du CO<sub>2</sub> de l'atmosphère (par carbonatation)

4

✓ Compréhension du comportement de l'H<sub>2</sub> dans le sous-sol → intérêt pour le stockage d'H<sub>2</sub>

# Les besoins industriels en hydrogène

## ■ La consommation mondiale annuelle

- $>60 \times 10^6$  tonnes
- $>700 \times 10^9$  m<sup>3</sup>
- $>30 \times 10^{12}$  moles

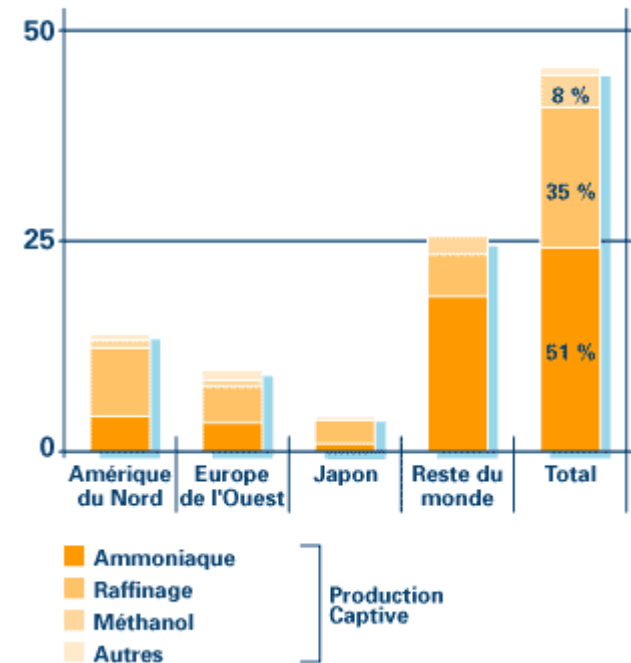
> 170 Mtep > 11 Gboe

➤ 20% (volume) de la consommation mondiale de gaz naturel (~ 3000 milliards de m<sup>3</sup>/an)

## ■ Utilisation en matière de base

- production d'ammoniaque
- raffinage
- production de méthanol
- autres

■ Principaux marchés de l'hydrogène (Mt)



# La production industrielle d'hydrogène

- reformage du gaz naturel à la vapeur d'eau



coût de production  
 $\text{H}_2 \approx 25\text{€}/\text{GJ}$

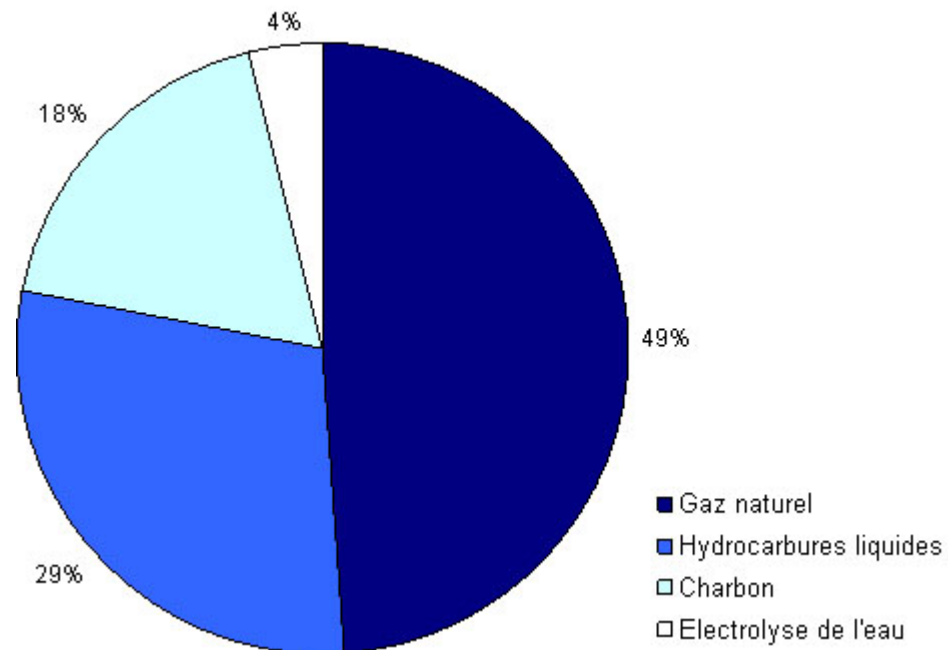
- électrolyse de l'eau



coût de production  
 $\text{H}_2 \approx 40\text{€}/\text{GJ}$

*96% à partir d'énergies fossiles*

Principales origines de l'hydrogène produit dans le monde (2006)



coût de production de l'essence  $\approx 8\text{€}/\text{GJ}$



# H<sub>2</sub>: Besoin et production

---

Un marché mondial très important

En progression de 10% / an

- Chimie (engrais, méthanol),
- Raffinage produits pétroliers lourds
- perspectives dans les filières: CTL-BTL, Coal To Liquids, Biomass To Liquids
- Hythane
- Transports, ...
- Un coût énergétique et environnemental élevé
  - *Coûte cher*
  - *Très polluant* (>10t CO<sub>2</sub> / t H<sub>2</sub>)
  - *Aux dépens des réserves d'énergies fossiles*

Rappel:

H<sub>2</sub> est une molécule très énergétique: 120 MJ/kg  
contre 50 MJ/kg pour CH<sub>4</sub>

Energie volumique 3.5 fois plus faible

# Peut-on localement produire de l' $H_2$ naturel directement ?

*... plutôt que de puiser sur le stock d'HC pour le produire*

## (1) Production de sites naturels émettant de l' $H_2$ ?

- Source d'énergie nouvelle
- Source d'énergie durable (liée à la dynamique de la terre)
- Source d'énergie propre (la combustion d' $H_2$  donne de l' $H_2O$ )

⇒ **Quelles distribution et étendue géographiques**

⇒ **Quelles origines et processus**

⇒ **Quels flux**

## (2) Voies artificielles propres de production d' $H_2$ mimétiques des procédés naturels ?

*en profondeur (in-situ)*

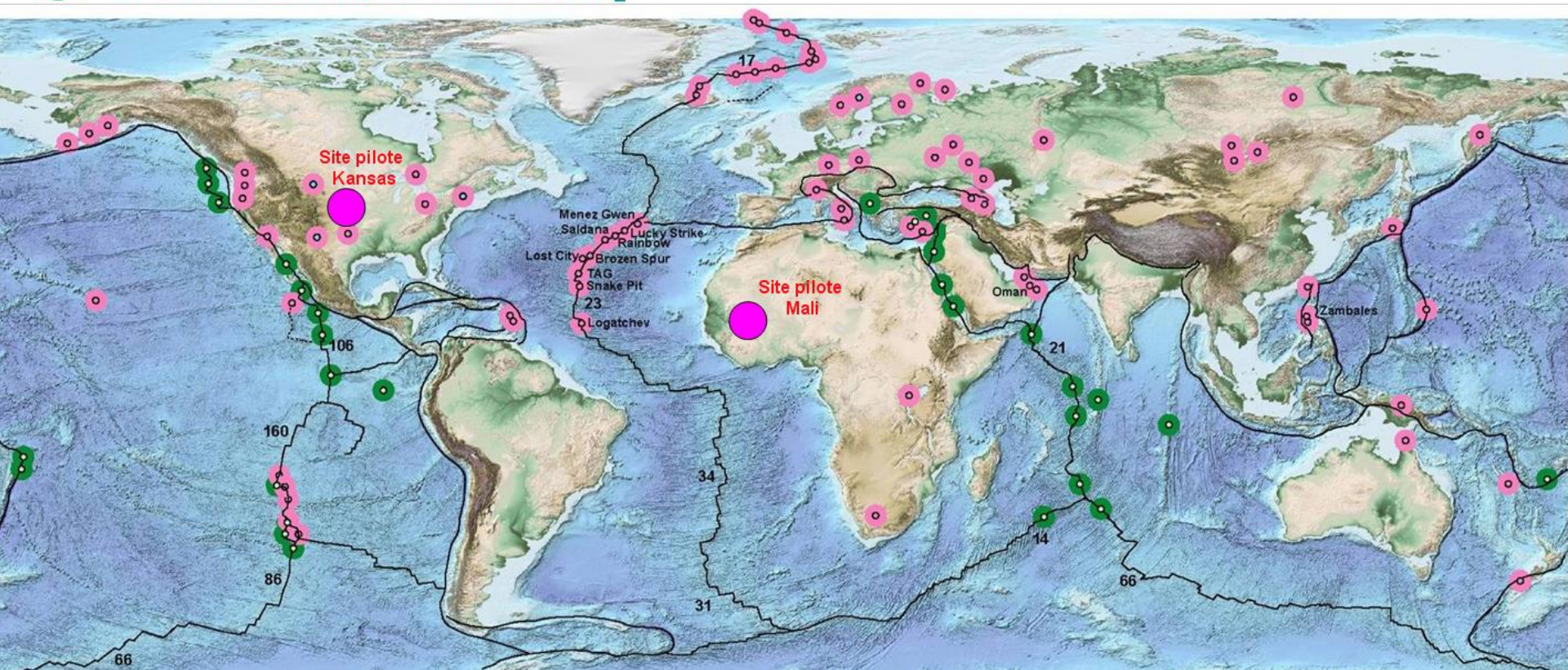
*dans les massifs de péridotites, ...*

*en surface (ex-situ)*

*traitement de roches ultrabasique, déchets métalliques, de mines, ...*

# Les faits

- H<sub>2</sub>
- méthane abiotique dérivé de l'H<sub>2</sub>



**CONTRAIREMENT A CE QUE L'ON PENSAIT IL Y A PEU:  
IL EXISTE BEAUCOUP DE ZONES  
D'EMISSIONS NATURELLES d'H<sub>2</sub> SUR LA PLANÈTE**



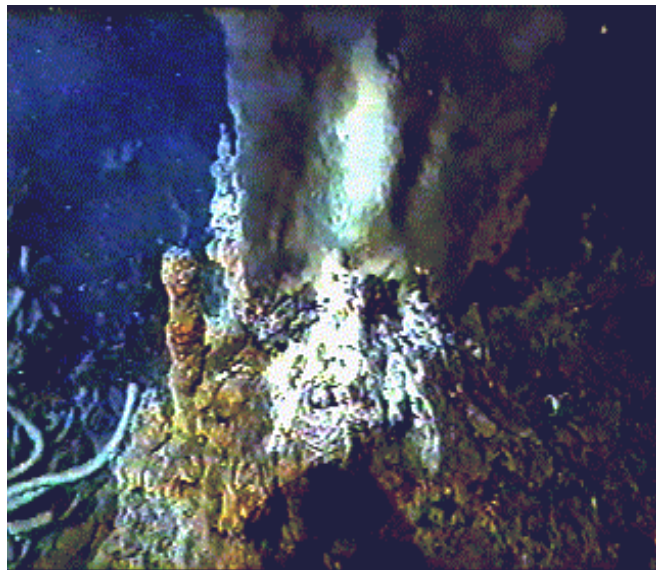
# Les faits

## Zones d'émission d'hydrogène naturel

### En mer

- les dorsales médio-océaniques

- Rainbow:  $H_2 \approx 50\%$  (Charlou et al., 2002)
- Logachev:  $H_2 \approx 50\%$  (Douville et al., 2002)
- Lost City:  $H_2 \approx 70\%$  (Kelly et al., 2005)
- Ashadze :  $H_2 \approx 70\%$  (Charlou et al., 2008)



Chaque événement:  
flux  $\sim 5-10 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{an}$   
(Charlou et al., 2008)

probablement des centaines  
de milliers de sources  
de ce type le long des  
60 000 km de dorsales

Rainbow

Lost city

- ☞  $H_2$ :  $\sim 70\%$
- ☞  $CH_4$ :  $\sim 20\%$
- ☞  $N_2$ :  $\sim 10\%$
- ☞ pH 9-11
- ☞ 40-75°C



# Les faits

## Zones d'émission d'hydrogène naturel

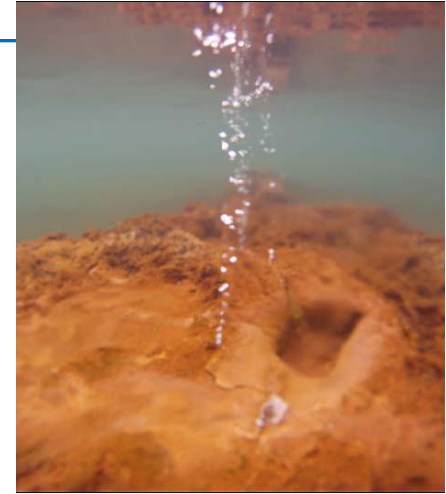
**A terre** Les grands massifs de péridotites

Nous avons débuté nos travaux sur des chantiers de référence où l'on avait déjà mentionné ponctuellement la présence d'H<sub>2</sub> naturel

Oman, Philippines (Zambales), Turquie

Nous avons adopté une démarche d'exploration et trouvé des flux d'H<sub>2</sub> dans des endroits où cela n'était pas connu auparavant

Nouvelle-Calédonie (France)



Nouvelle-Calédonie (France)



Oman



Philippines (Zambales)

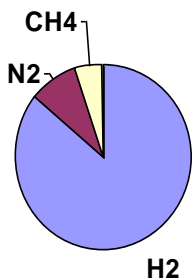


Turquie (Chimeara)

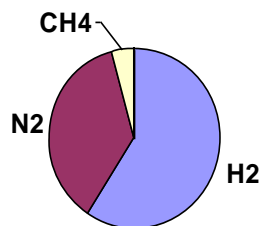


# Nature du gaz

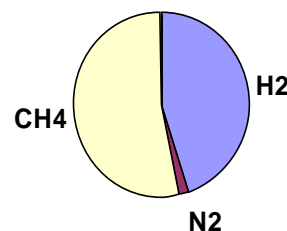
Oman



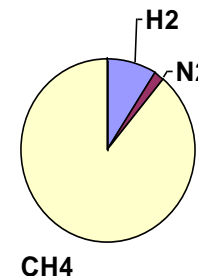
Nouvelle Calédonie



Philippines



Turquie



CH<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>

CH<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>

CH<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>

CH<sub>4</sub>/ H<sub>2</sub>

Oman

N-Calédonie

Philippines

Turquie

$\delta^{13}\text{C}$  de -10 à +5

$\delta^{13}\text{C}$  de -30 à -3

$\delta^{13}\text{C}$  de -10 à -5

$\delta^{13}\text{C}$  de -12 à -6

**ASSOCIATION H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>**

# Les faits

## Zones d'émission d'hydrogène naturel

---

### A terre Les Domaines intraplaques

notamment les cratons précambriens

Kansas, Iowa, Michigan, Caroline du Nord, Canada, Scandinavie, Pologne, Allemagne, divers endroits en Russie, en Afrique...

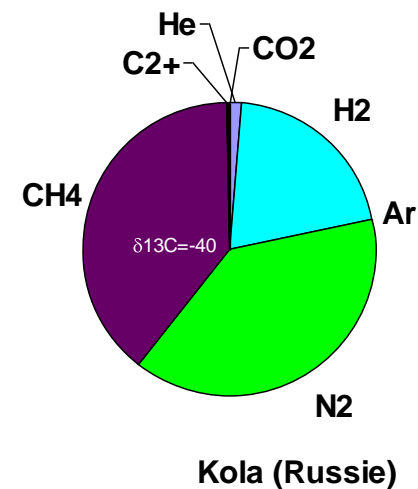
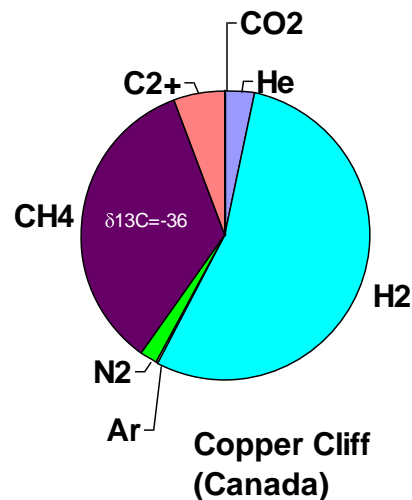
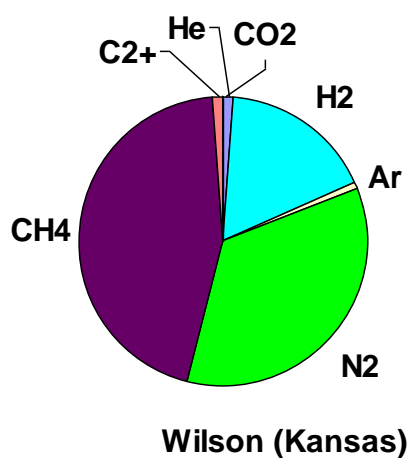
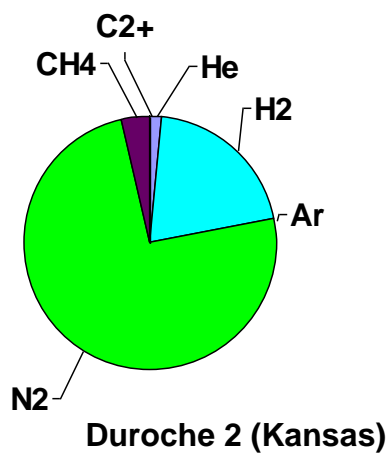
Quelques exemples célèbres:

- KANSAS (dans des sédiments): région de Junction City
- Péninsule de KOLA, Russie (dans la croûte): Forage ultraprofond 12 262 m (1989)  
*Production d'H<sub>2</sub> utilisée par l'usine de forage*
- CHAMPS DE GAZ A CONDENSAT D'ASTRAKHAN (Kazakhstan): 12% du gaz
- Vaulx en Bugey (France): 5% du gaz



Péninsule de KOLA, Russie (dans la croûte):  
Forage ultraprofond 12 262 m (1989)  
*Production d'H<sub>2</sub> utilisée par l'usine de forage*

# Nature du gaz



**ASSOCIATION H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, He**

# Exemple: RUSSIE

OCURRENCE OF HYDROGEN IN SUBSURFACE FLUIDS AND THE RELATIONSHIP OF ANOMALOUS CONCENTRATIONS 121

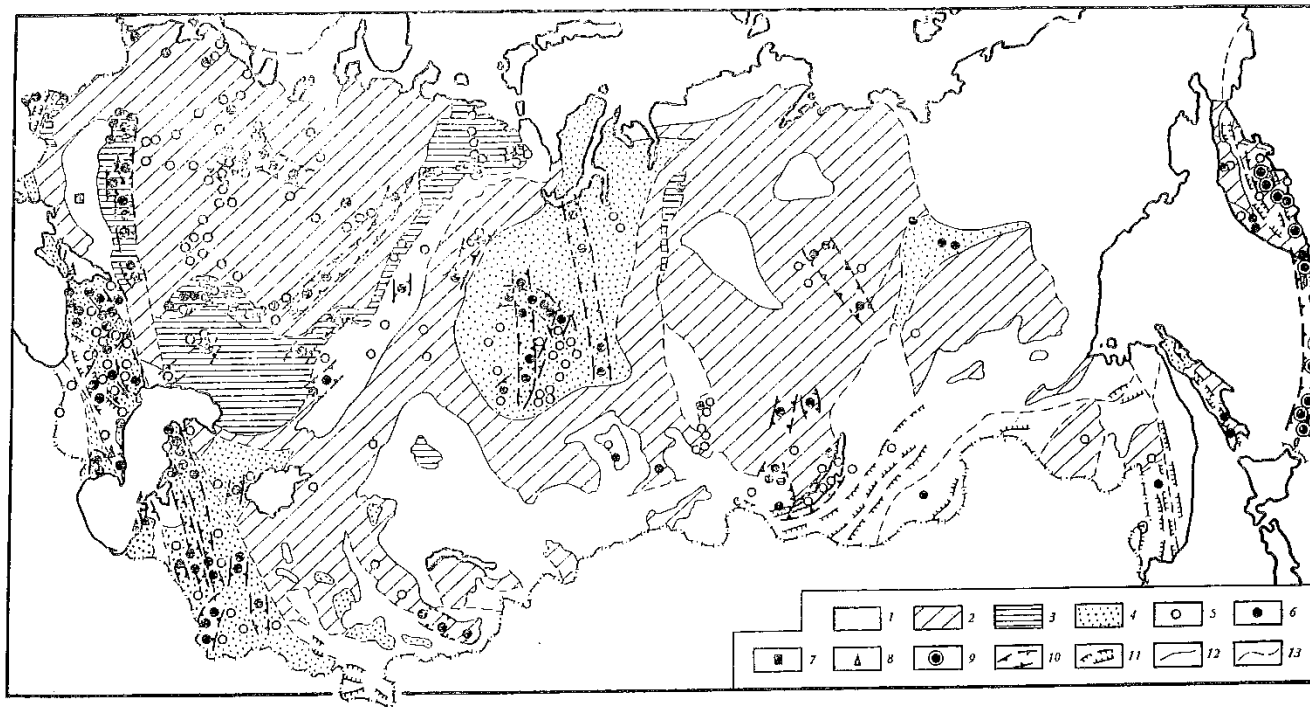


Fig. 1. Map of hydrogen occurrences in subsurface fluids of the USSR (schematized). Background hydrogen concentrations, ml/l: (1) 0.1-0.4; (2) 0.3-6; (3) 1-18; (4) 3-50; (5) reference wells with background hydrogen concentrations; (6) reference wells with anomalous hydrogen concentrations, ml/l: from 50 to 1,500 or more. Additional symbols: (7) mines; (8) mud volcanoes; (9) fumaroles and geysers; (10) boundaries of zones with anomalous hydrogen content; (11) lines of large tectonic faults; (12) boundaries of mountain folded regions and shields; (13) boundaries between faults with different background concentrations of hydrogen.

Shcherbakov & Kozlova - 1986. *Geotectonica*

# Les faits

## Zones d'émission d'hydrogène naturel

---

### A terre Les Domaines intraplaques

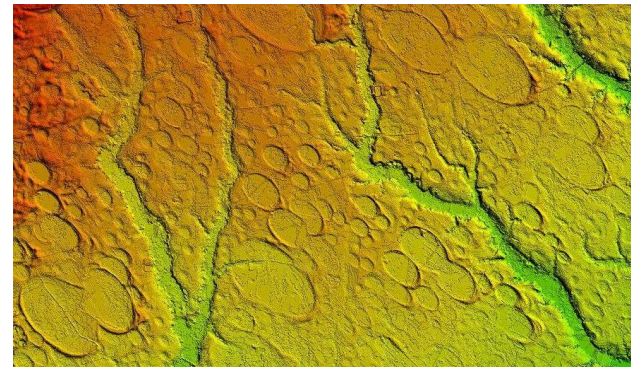
notamment les cratons précambriens

Nous avons débuté nos travaux sur des chantiers de référence où l'on avait déjà mentionné ponctuellement la présence d'H<sub>2</sub> naturel

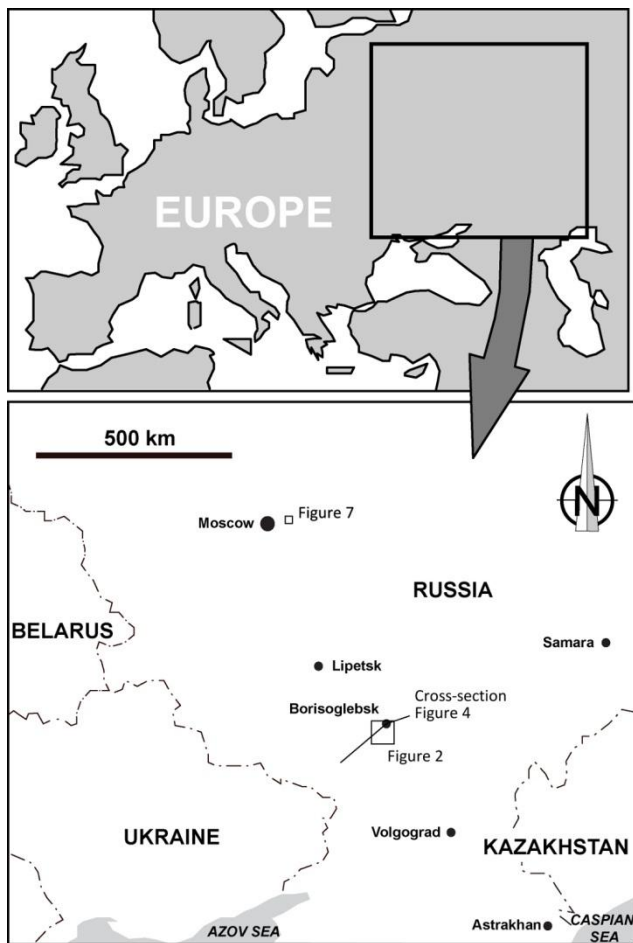
Kansas, Russie européenne (collaboration avec collègues russes)

Nous avons adopté une démarche d'exploration et trouvé des flux d'H<sub>2</sub> dans des endroits où cela n'était pas connu auparavant

USA (Caroline)



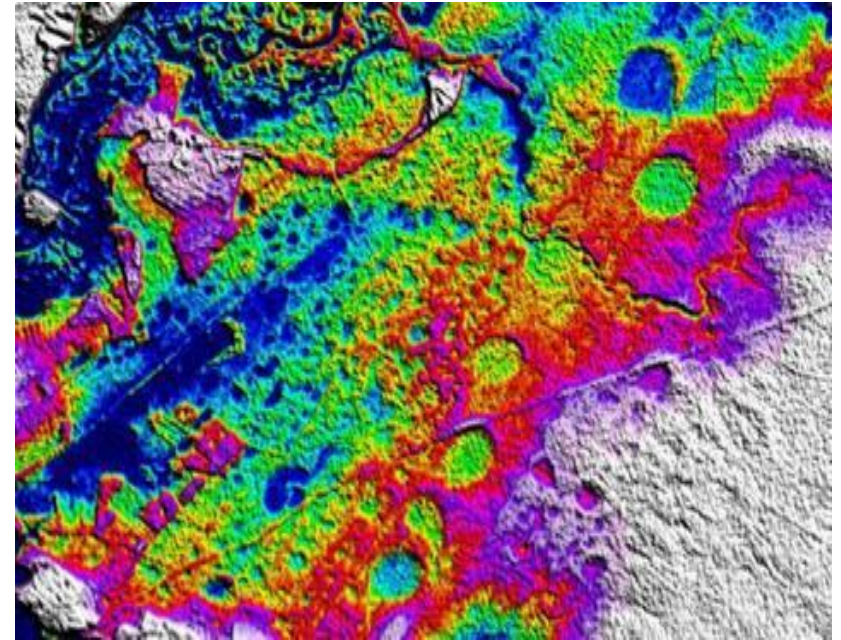
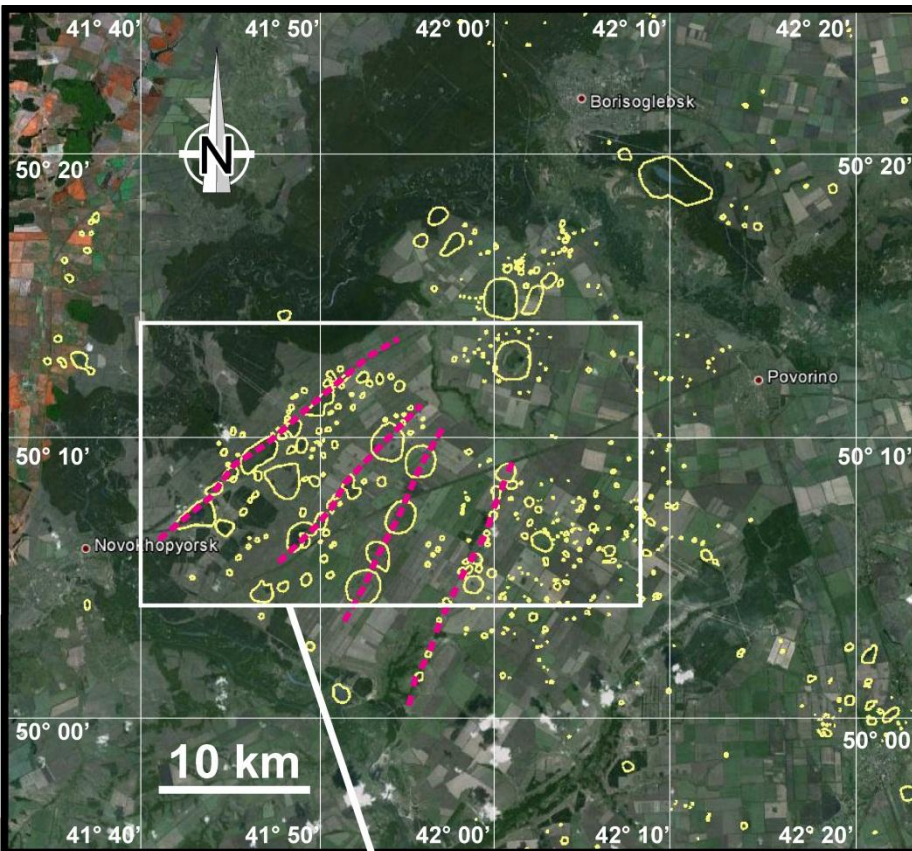




# Exemple de la RUSSIE







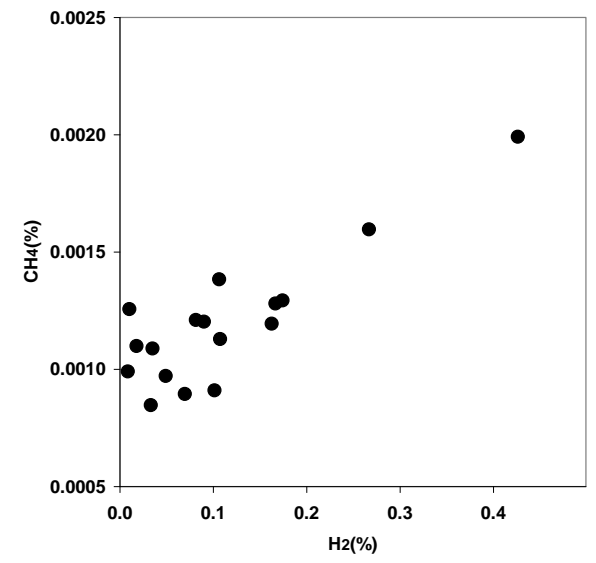
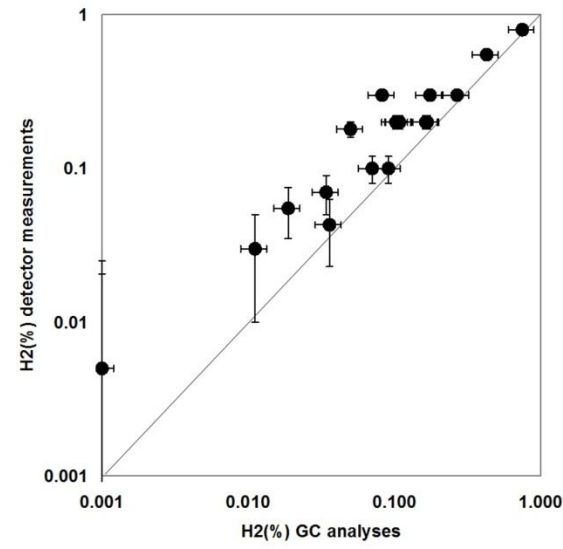
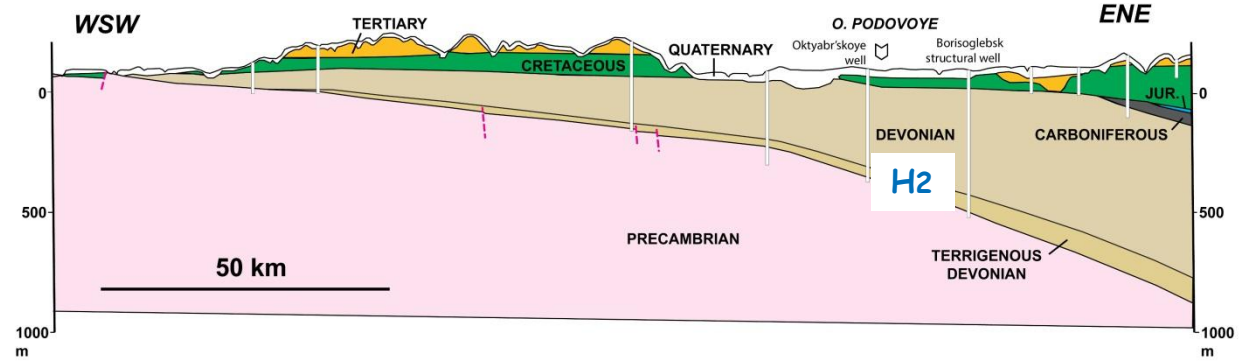
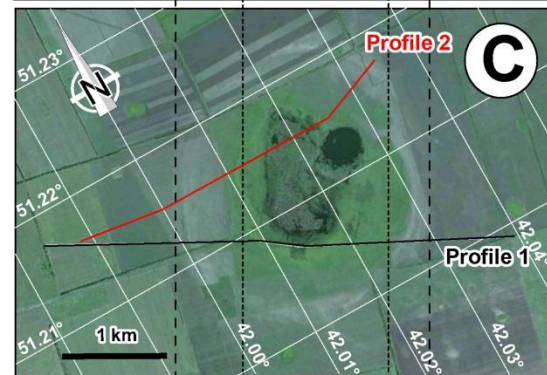
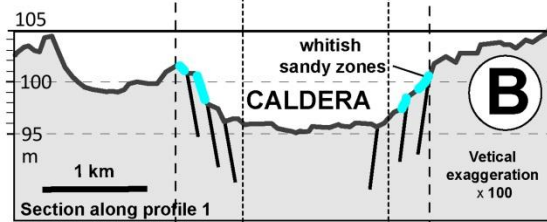
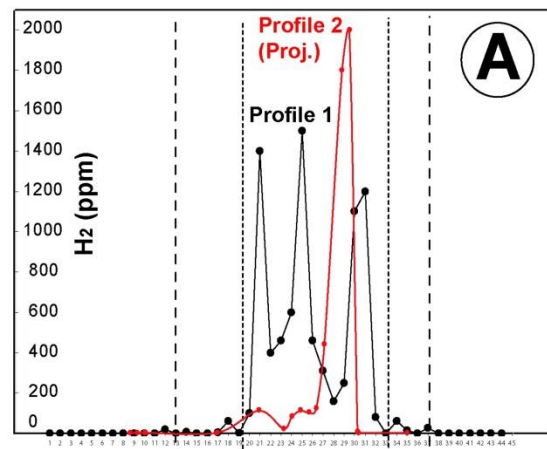
alignements sur des failles profondes

indépendant de la morphologie de surface

# RUSSIE







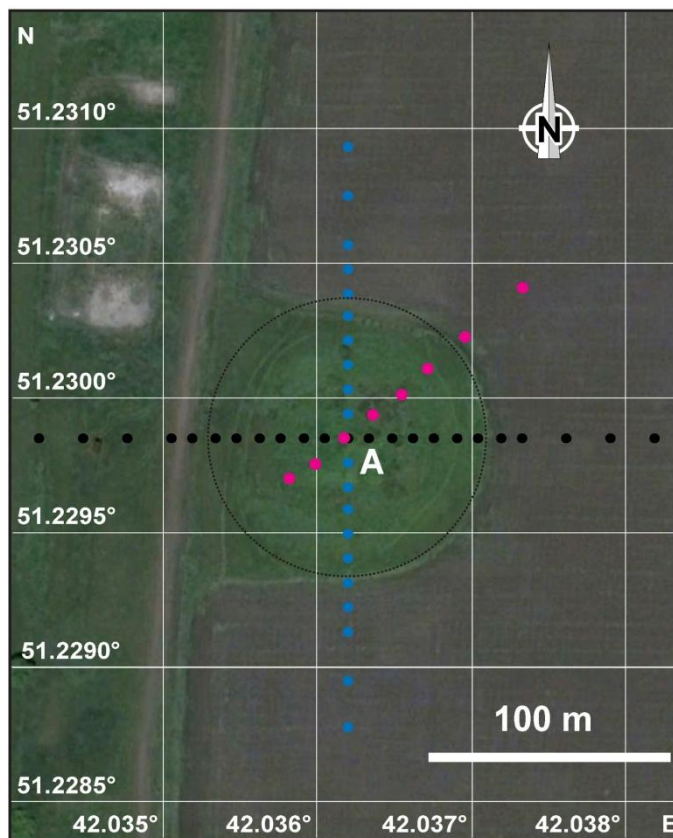
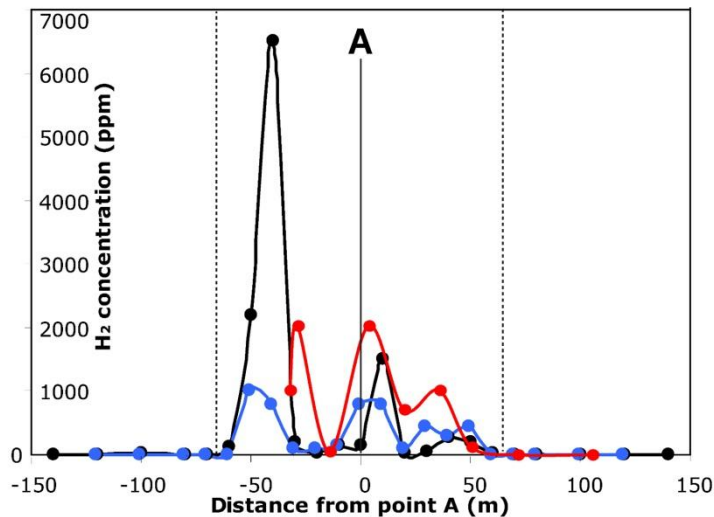
Flux d'H<sub>2</sub>, associé à du CH<sub>4</sub>

Exemple d'une grande structure



# RUSSIE

## Exemple d'une petite structure





Certaines structures sont très récentes

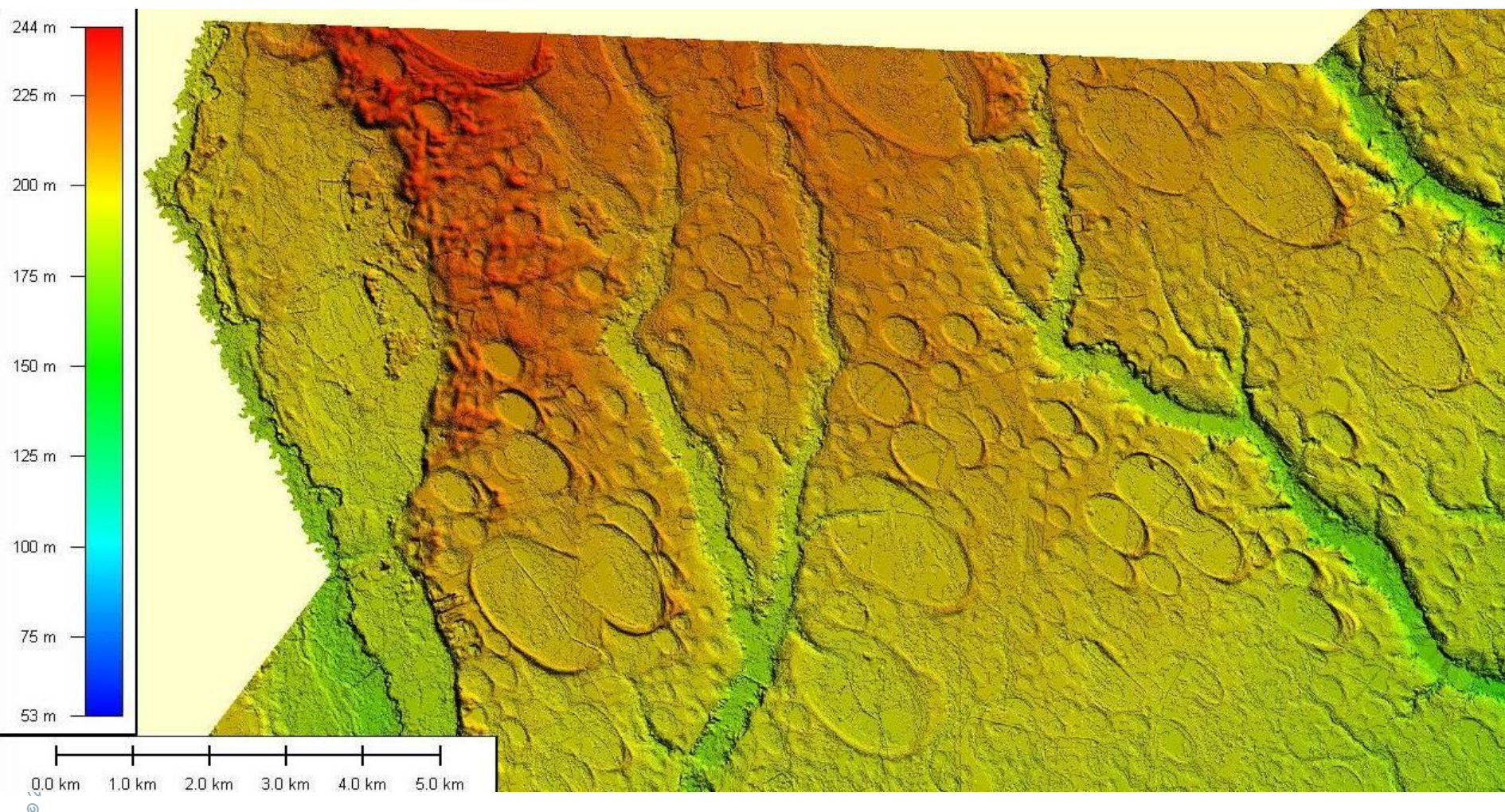
# RUSSIE





# Mise en évidence de flux d'H<sub>2</sub>

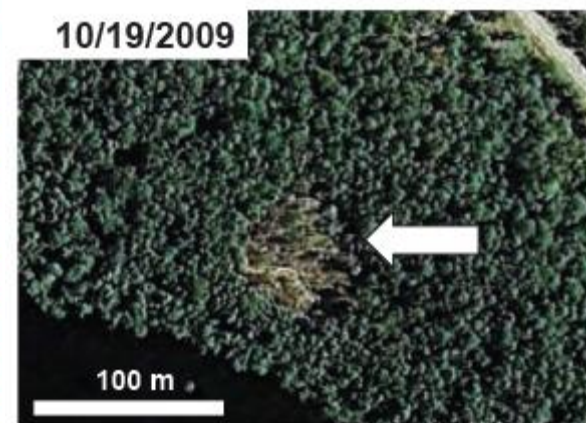
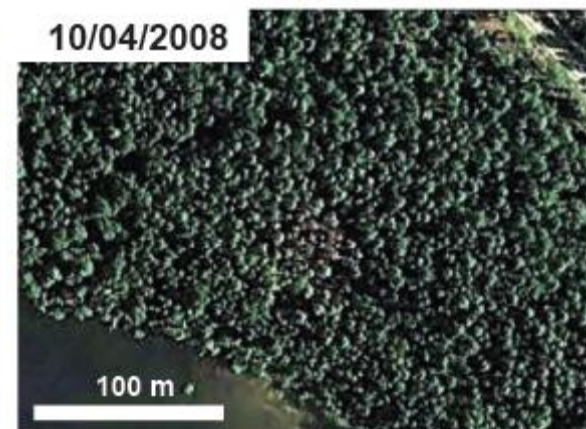
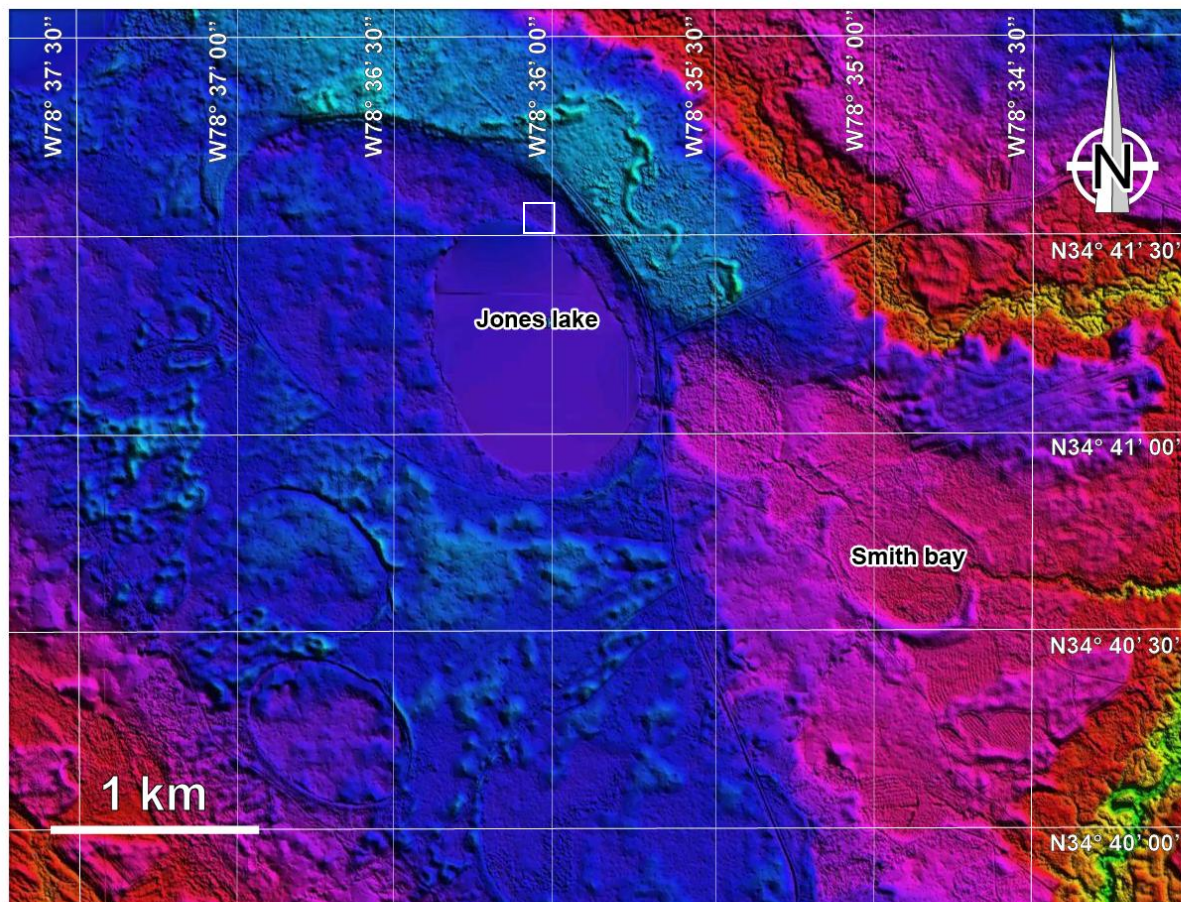
## CAROLINA BAYS





# Mise en évidence de flux d'H<sub>2</sub>

## CAROLINA BAYS

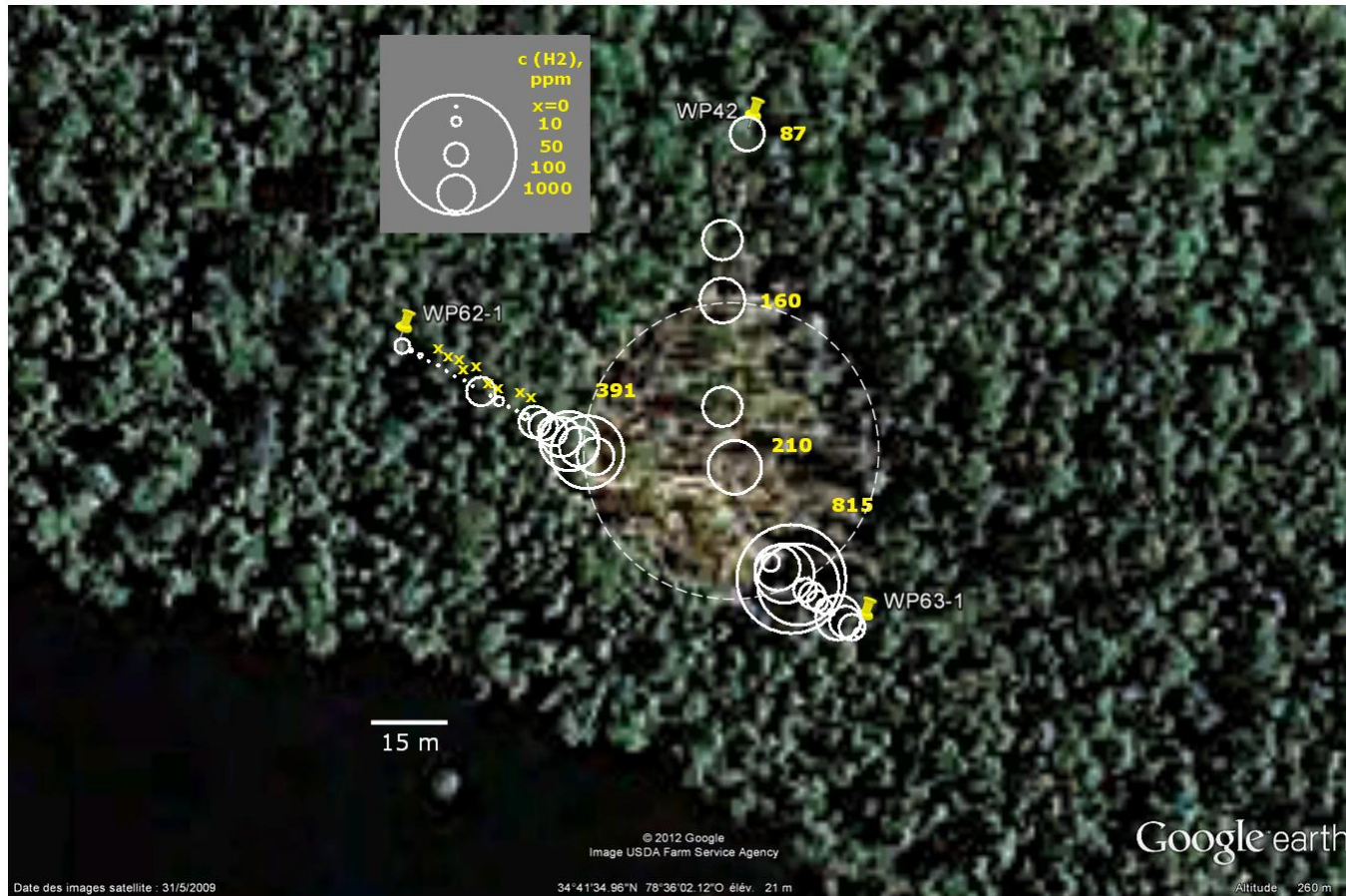


aussi des structures récentes



# Mise en évidence de flux d'H<sub>2</sub>

## CAROLINA BAYS



# Origine de l'H<sub>2</sub>

---

## ASSOCIATION H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, He

- OXYDATION PAR L'EAU  
DES ROCHES RICHES EN Fe (II)  
DE LA MATIERE ORGANIQUE
- DEGAZAGE DE LA PLANETE

ELECTROLYSE de l'eau dans la croûte ?

ORIGINE THERMIQUE

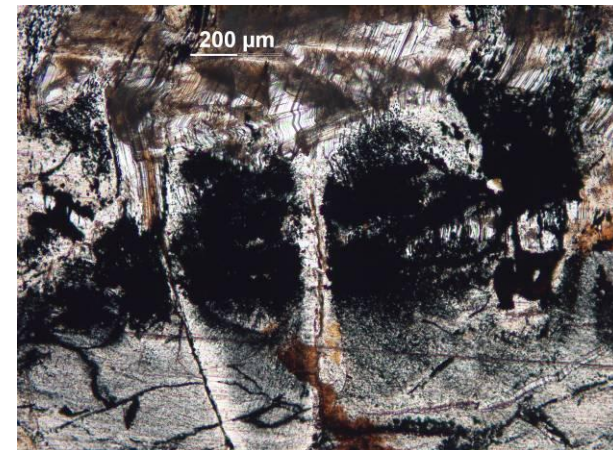
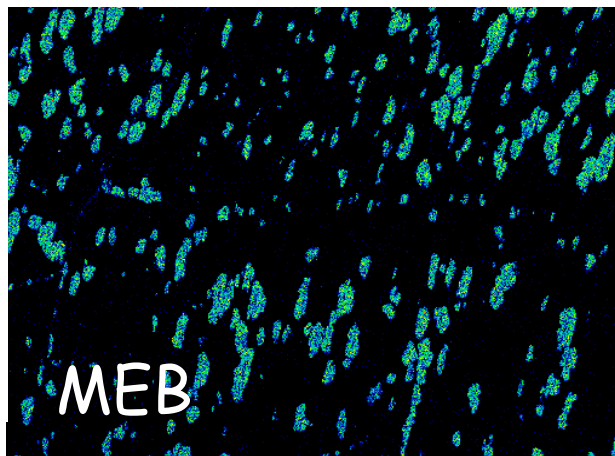
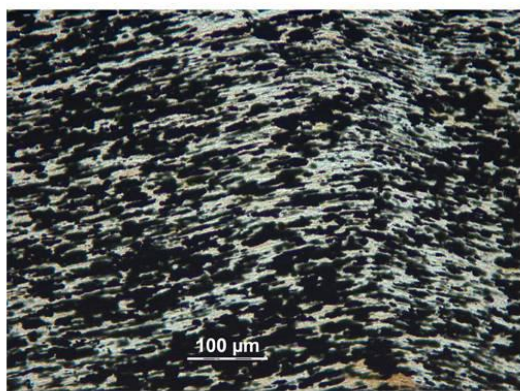
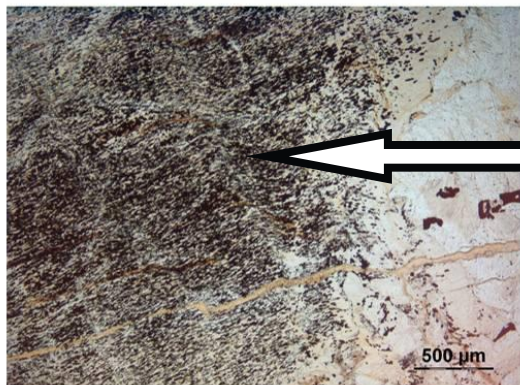
Craquage de la MO, Graphitisation, TSR, ....

BROYAGE MECANIQUE (zone de faille active, ex. faille de San Andreas)

ORIGINE BIOLOGIQUE (hydrogenase, nitrogenase, ...)



# Origine de l'H<sub>2</sub>



Magnetite  $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$

## HYDRATATION DES PERIDOTITES Mobilité du $Fe^{2+}$ solubilisé



# Origine de l'H<sub>2</sub>

Réaction manteau - hydrosphère  
(roches ultrabasiques - eau)

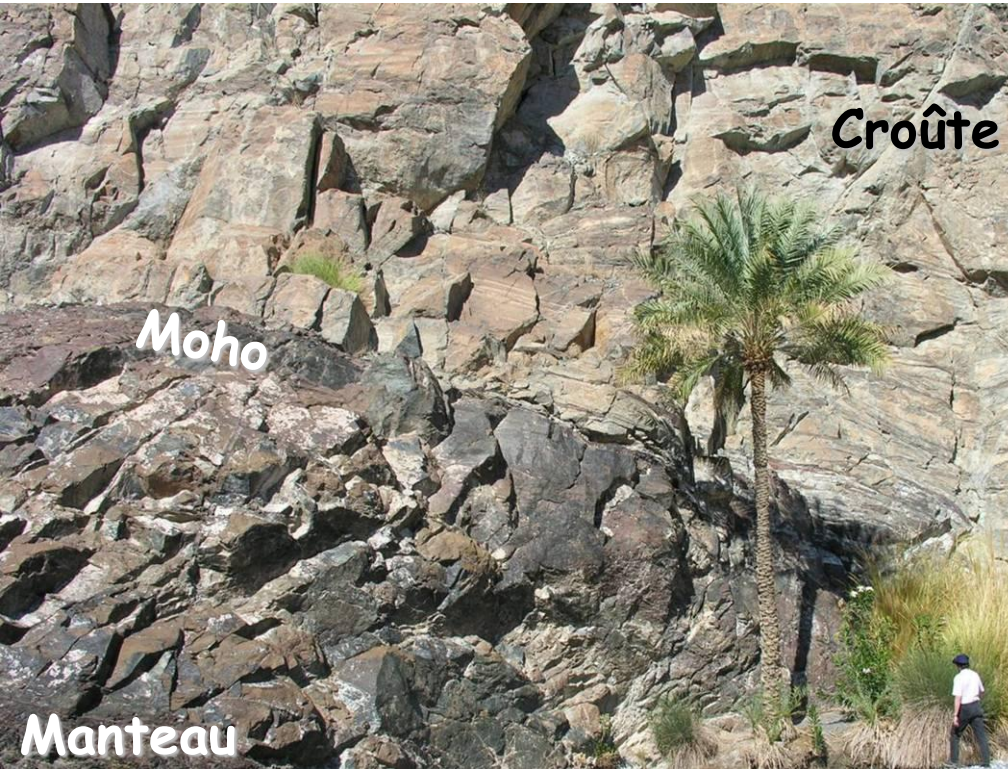
Serpentinisation → H<sub>2</sub>

oxydation Fe(II) → Fe(III)

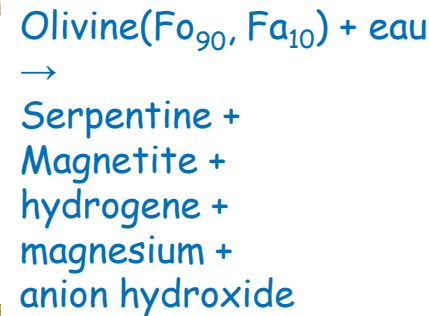
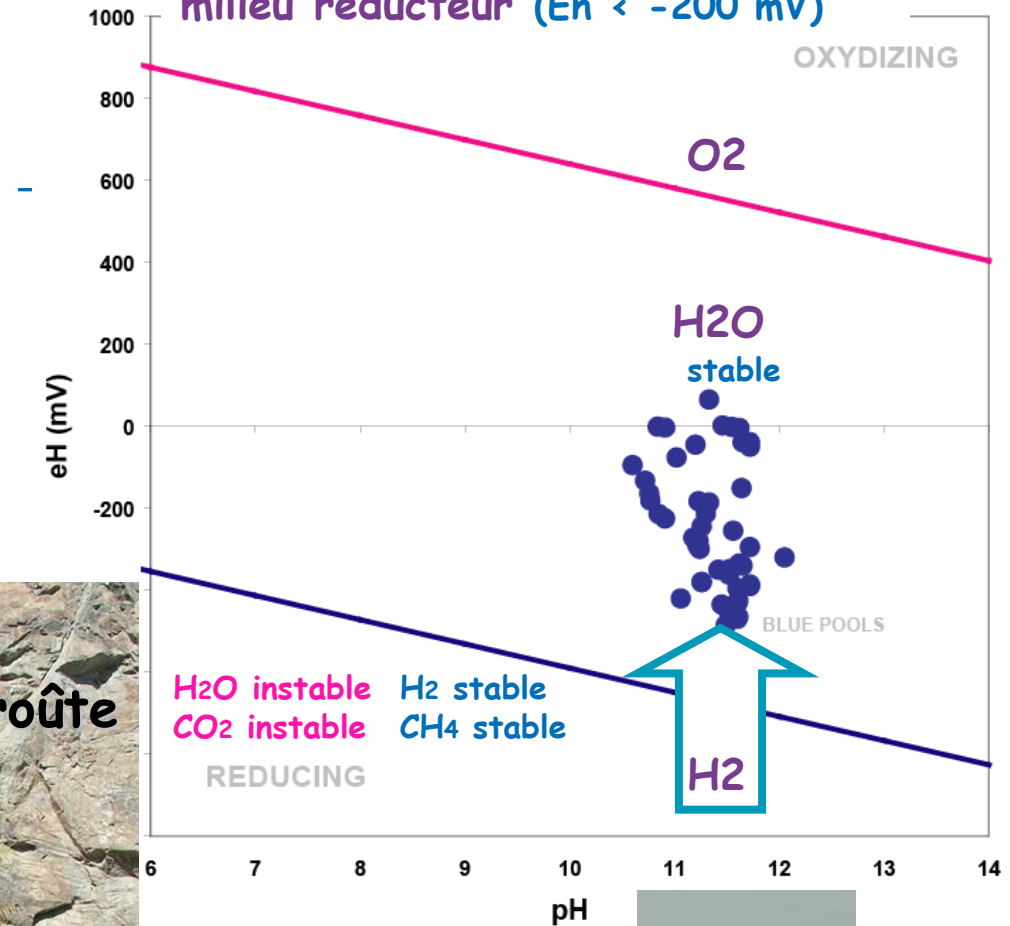
réduction de l'eau



5-6% pondéral de Fe(II) dans une péridotite



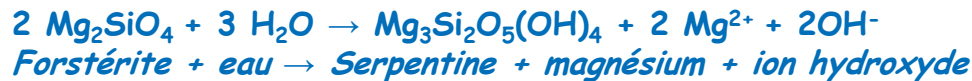
pH élevé (11-12),  
milieu réducteur (Eh < -200 mV)



# Origine de l'H<sub>2</sub>

## Dissolution de l'olivine (Mg,Fe)SiO<sub>4</sub> : comment ça marche?

pôle magnésien,



pôle ferreux,

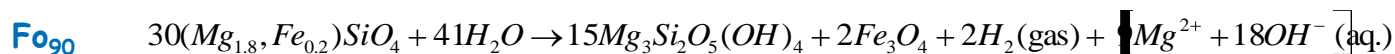


Le pôle magnésien de l'olivine étant en général largement dominant,  
l'excès de silice est consommé pour être incorporé dans la serpentine,



## BILAN

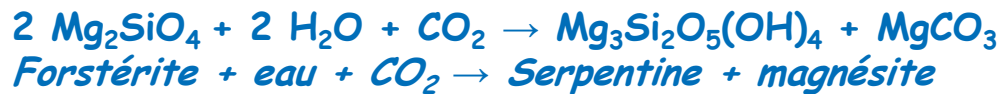
Olivine + eau → Serpentine + Magnetite + hydrogene + magnesium + anion hydroxide



# Origine du CH<sub>4</sub>

En présence de carbone inorganique dissous dans l'eau  
(ce qui facilite la dissolution),

pôle magnésien de l'olivine,



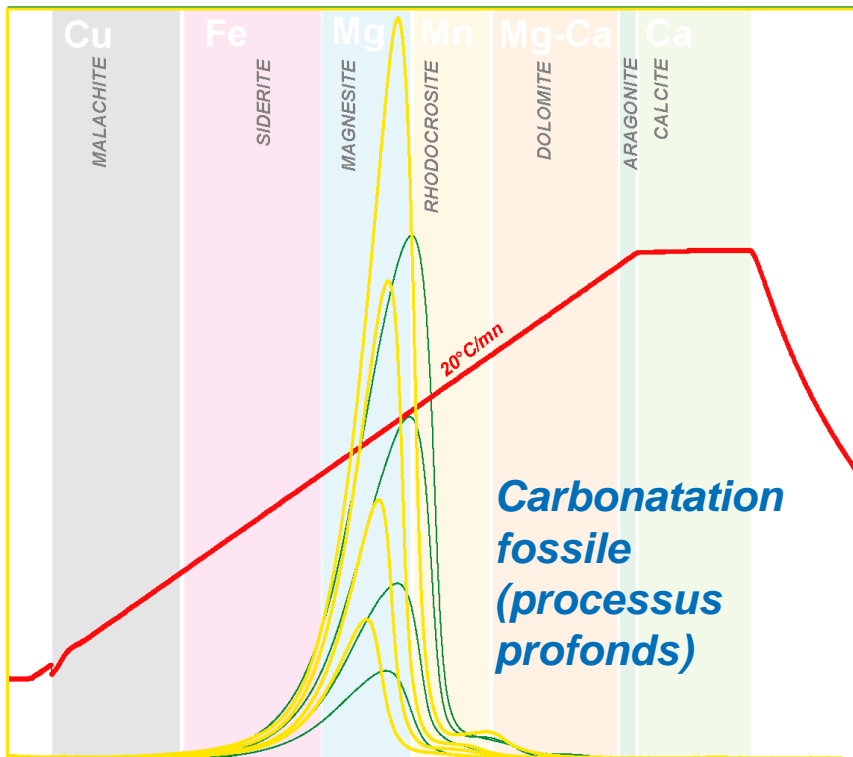
pôle ferreux de l'olivine,



En présence de CO<sub>2</sub>: production synchrone de méthane et de magnésite



Temperature (°C)



60000  
50000  
40000  
30000  
20000  
10000

Signal CO2



**Substitution de péridotites et de dolérites en *magnésite***



# Origine du CH<sub>4</sub>

## Réaction H<sub>2</sub> et composés carbonés



➤ Réaction avec CO<sub>2</sub> dissous ou gazeux,

le carbone provient du CO<sub>2</sub>, pas de la MO (méthane ni bactérien, ni thermogénique)



$$\Delta G^\circ = -134 \text{ kJ/mol CH}_4$$



*réaction de Sabatier*

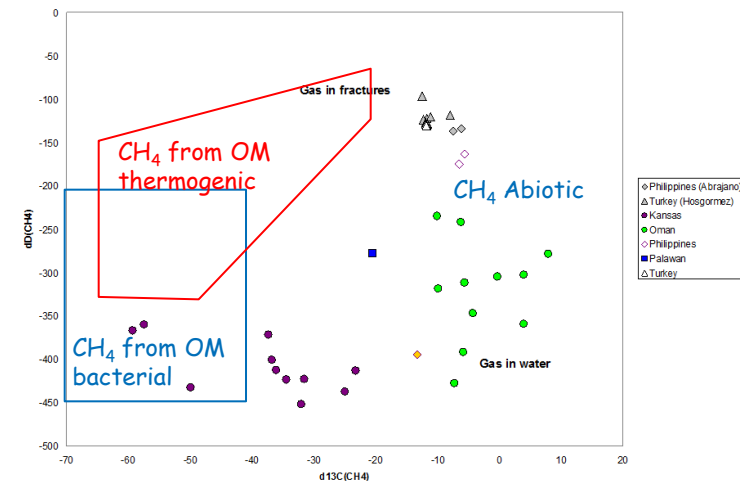
Purement abiotique ? => (type Fisher-Tropsch)

✓ CO<sub>2</sub> profond ?

Processus biologiques ? => (Methanogenic Archea, ...)

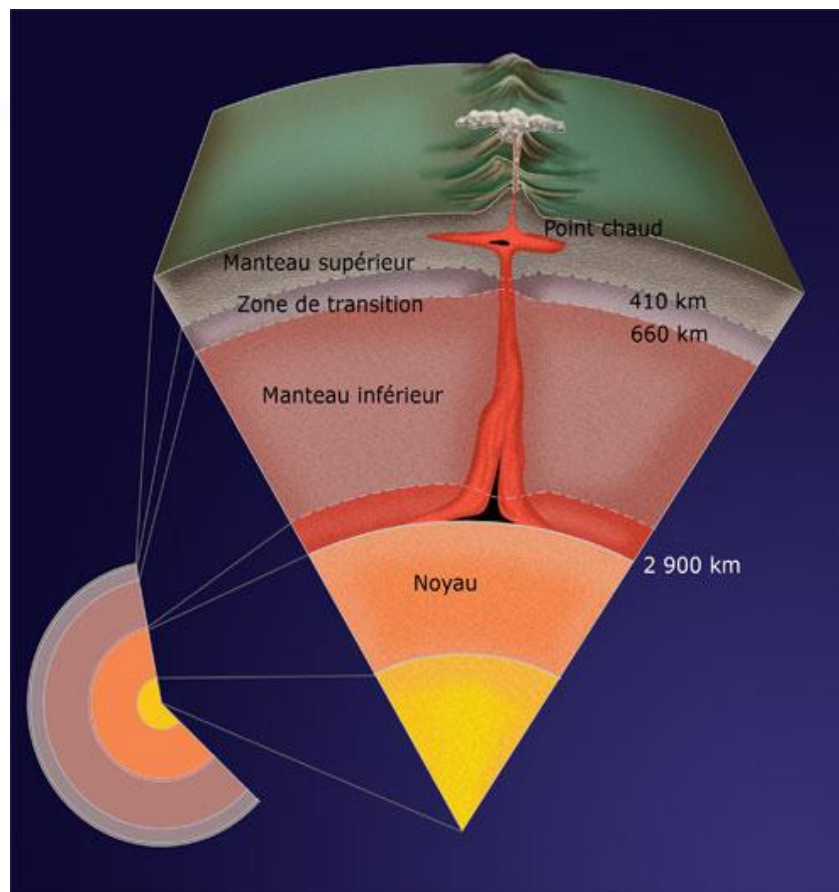
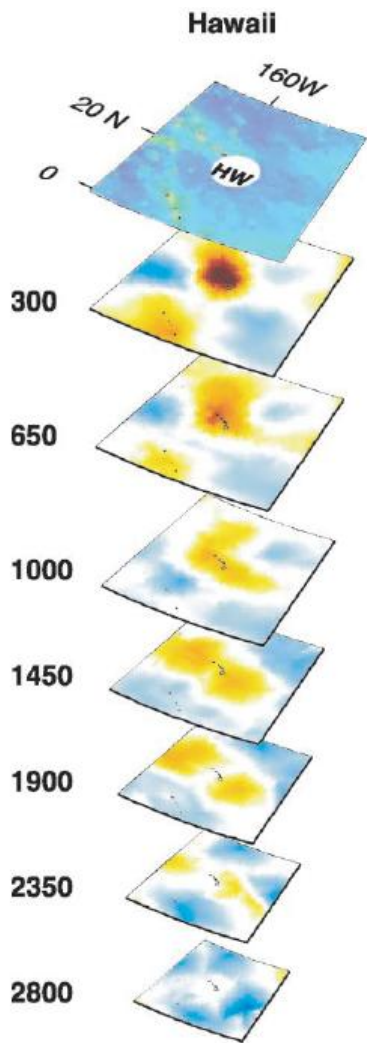
✓ CO<sub>2</sub> atmosphérique ?

➤ Réaction avec de la matière organique ou du graphite,



# Origine de l'H<sub>2</sub>

## DEGAZAGE DE LA PLANETE





# Les flux d'H<sub>2</sub>

## Les outils



*Mesure des concentrations de gaz dans le sol*



*Détecteurs d'H<sub>2</sub>*



# Les flux d'H<sub>2</sub>

# RUSSIE

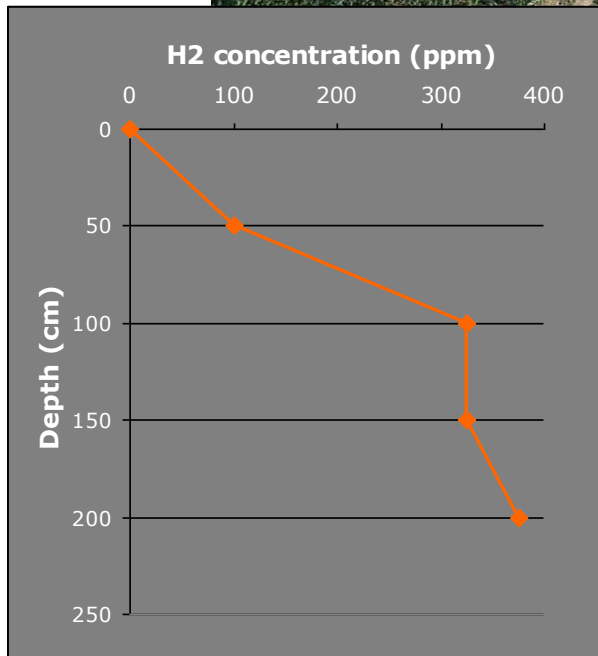
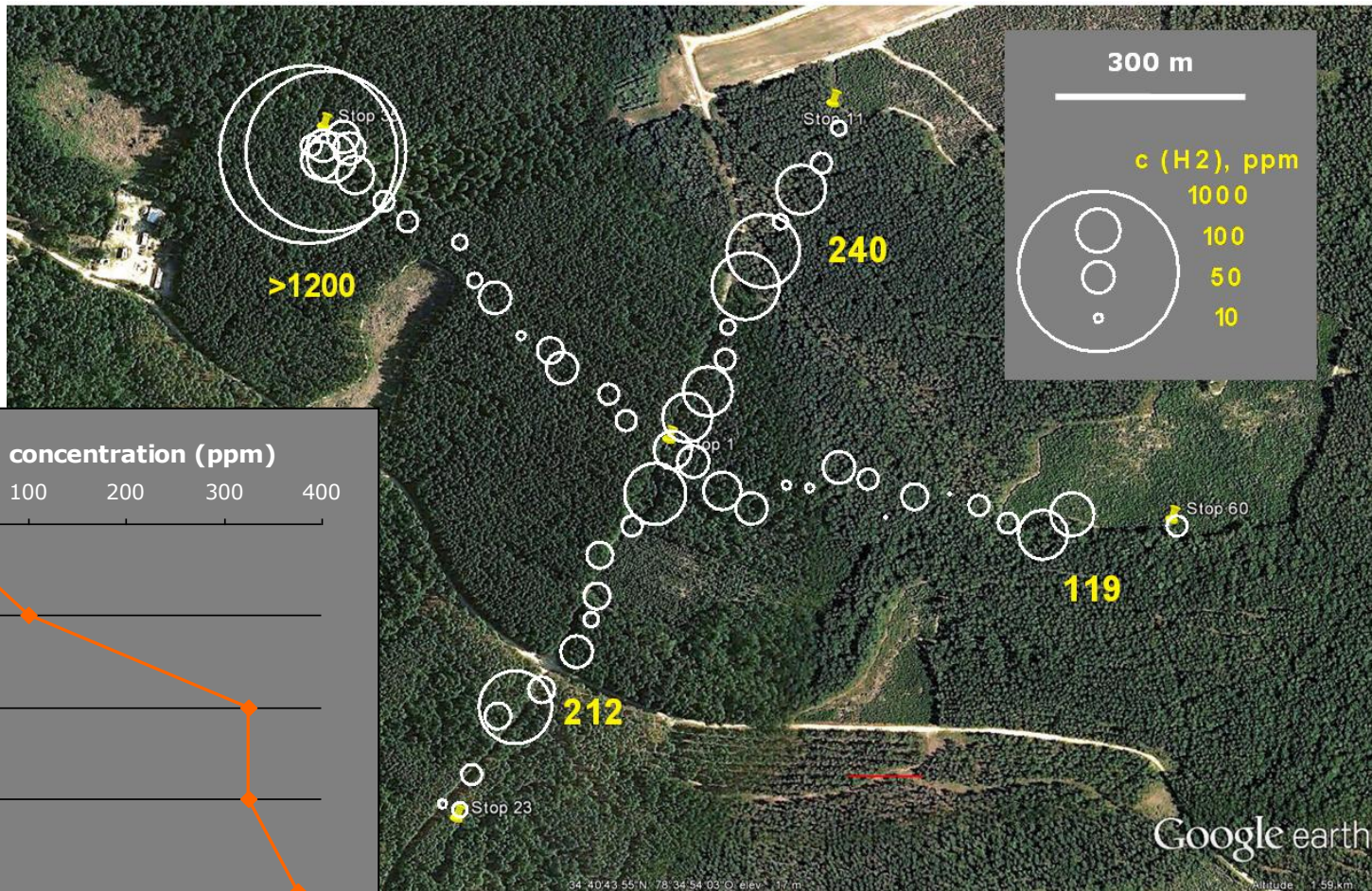


Flux estimé ~ 5 000 m<sup>3</sup>/jour d'H<sub>2</sub> sur cette structure



# Les flux d'H<sub>2</sub>

## CAROLINA BAYS



Flux estimé ~ 10 000 m<sup>3</sup>/jour d'H<sub>2</sub> sur 10 km<sup>2</sup>



# Carbonatation associée aux flux d' $H_2$

## Réaction en chaîne



Production d' $H_2$   
liée à des processus de  
serpentinisation des péridotites  
par oxydation du Fe,  
réduction de l'eau, alcalinisation



Piégeage du  $CO_2$   
atmosphérique  
par interaction  
air-eau (pH 11-12)

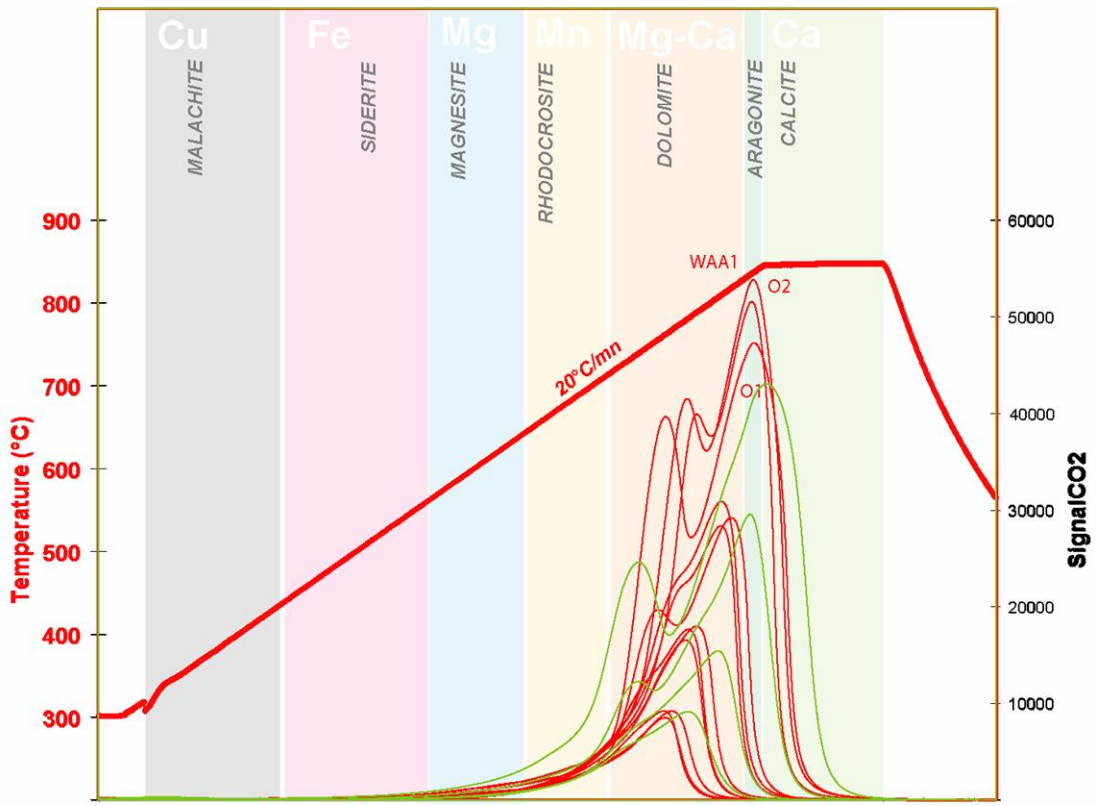


Production  
de ciments  
carbonatés



# Précipitation de carbonates dans les plans de fractures et de failles

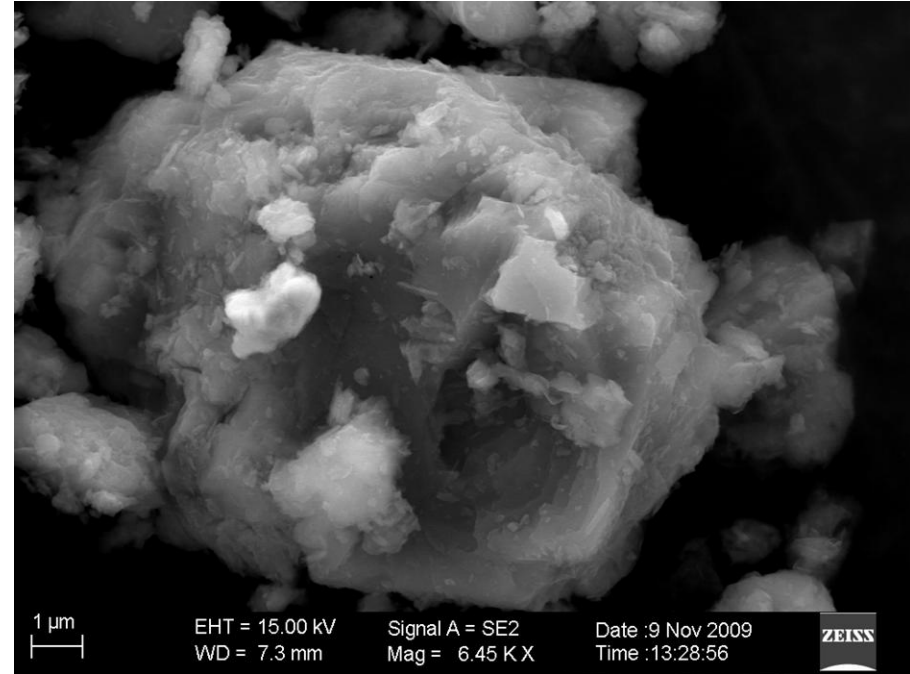
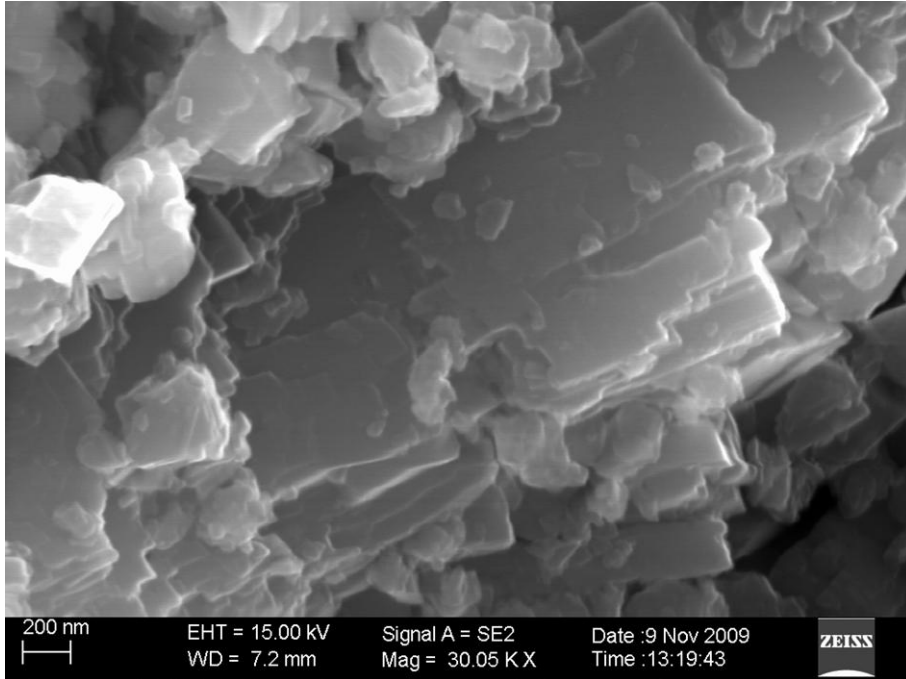
*dolomie, magnésite*



**H<sub>2</sub>**

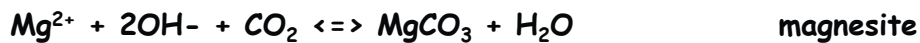
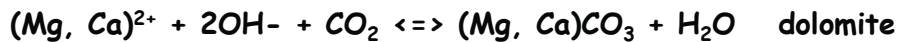


# MEB



O26A Magnesite

O1 Dolomite



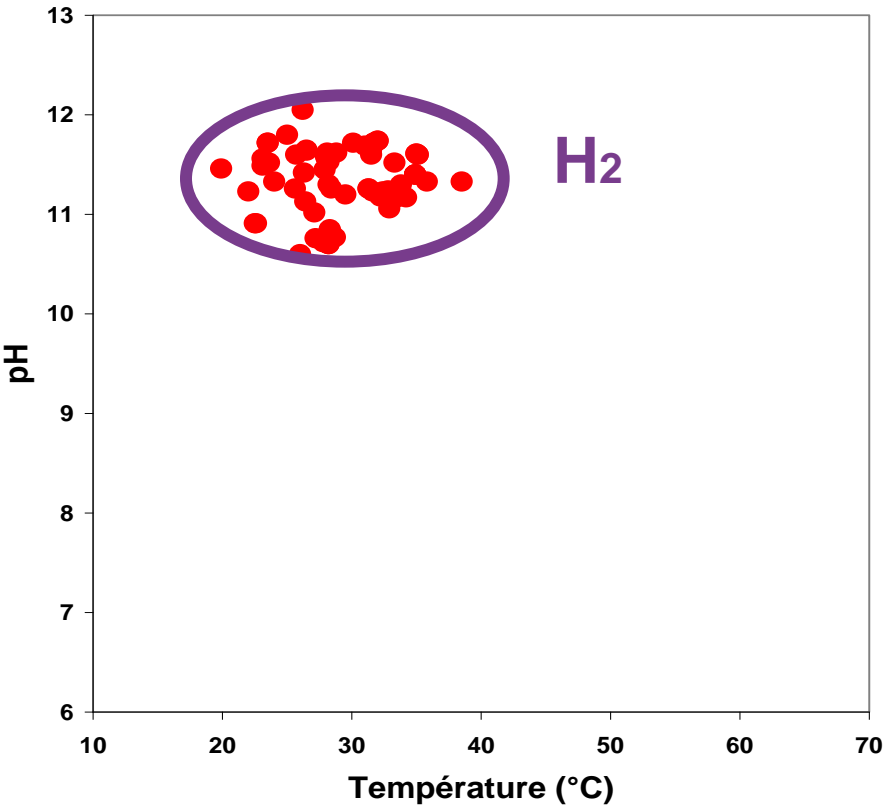
# BLUE POOLS D'OMAN



Une conséquence  
des flux d'H<sub>2</sub>:  
La capture du CO<sub>2</sub>  
de l'atmosphère



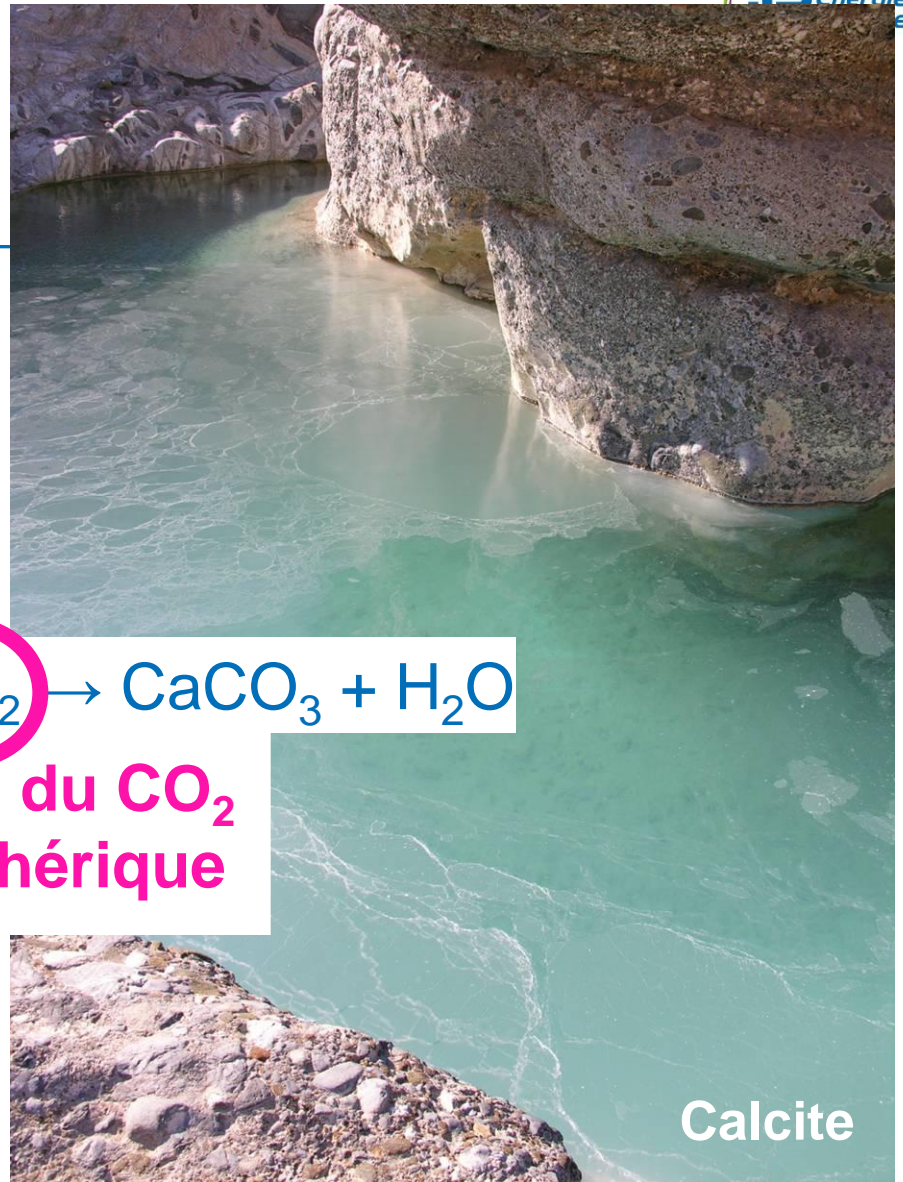
Sources H<sub>2</sub>:  
eaux riches en Ca<sup>2+</sup>, OH<sup>-</sup>  
("hyperalcalines")



	pH	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> (2-)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	OH <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> (2-)	Sr (2+)	F <sup>-</sup>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Alkaline springs Oman (average)	11.4	60.8	0.28	226.6	10.6	23.3	2.25	306.4	4.92	61.6	0	0	0.31	0.051	0.003



En surface



Fixation du CO<sub>2</sub> atmosphérique

Calcite

Films de carbonates de calcium calcite, aragonite

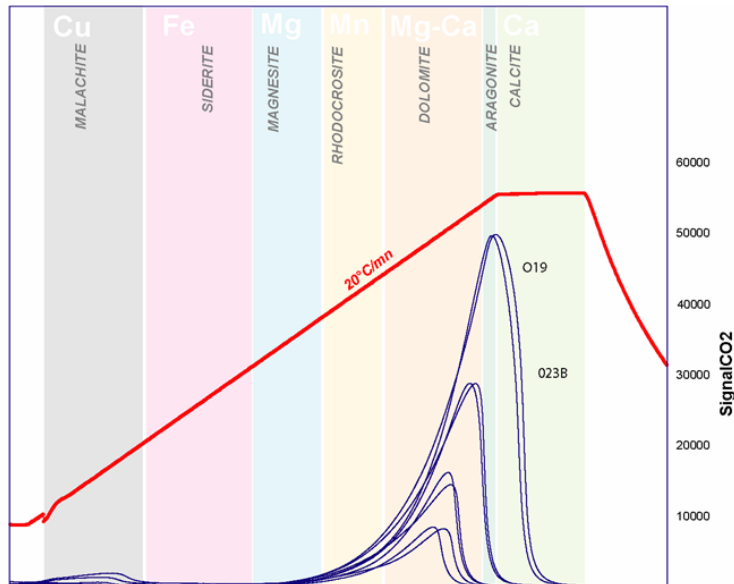


Au fond de l'eau

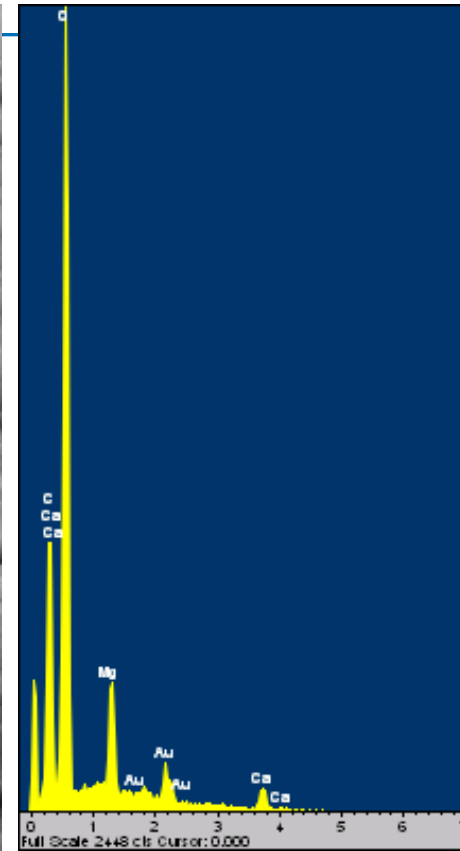


Fixation du CO<sub>2</sub> atmosphérique  
processus biologiques ?

Précipitation d'aragonite,  
+ brucite Mg(OH)<sub>2</sub>.





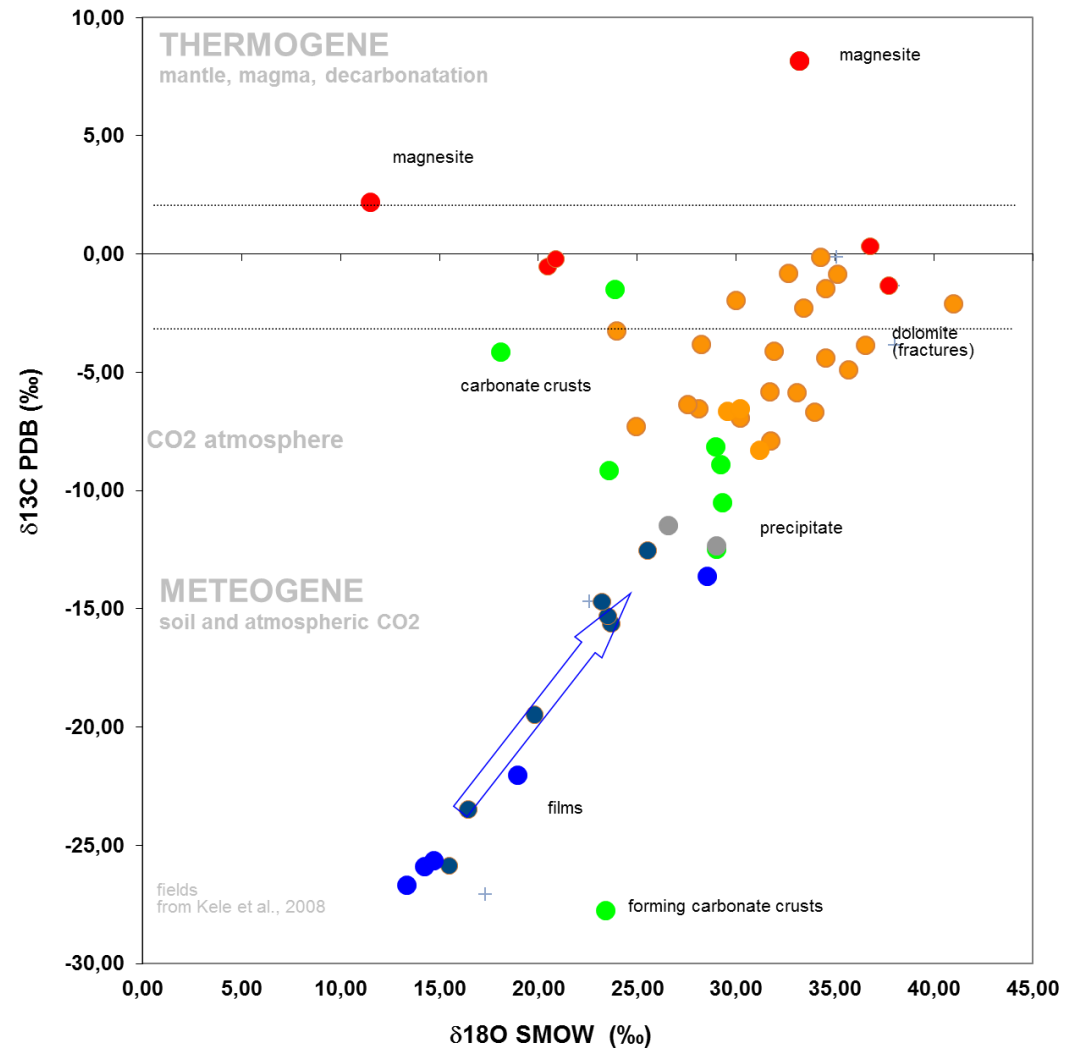
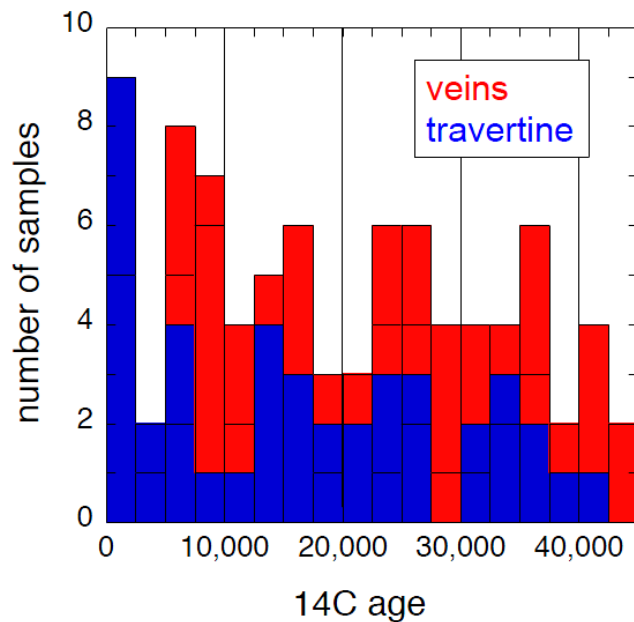


■ Aragonite & Mg-Calcite

MEB

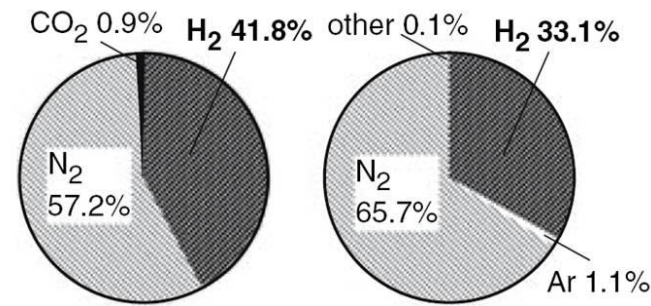
# ORIGINE DU CARBONE DANS LES CARBONATES

## PROCESSUS RECENTS



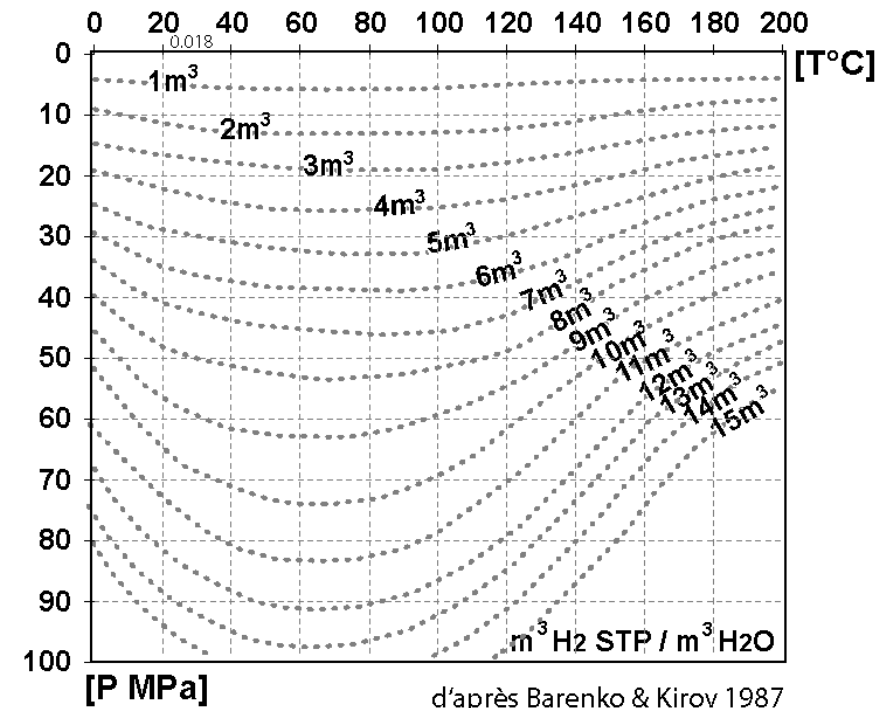


# Sites pilotes Kansas



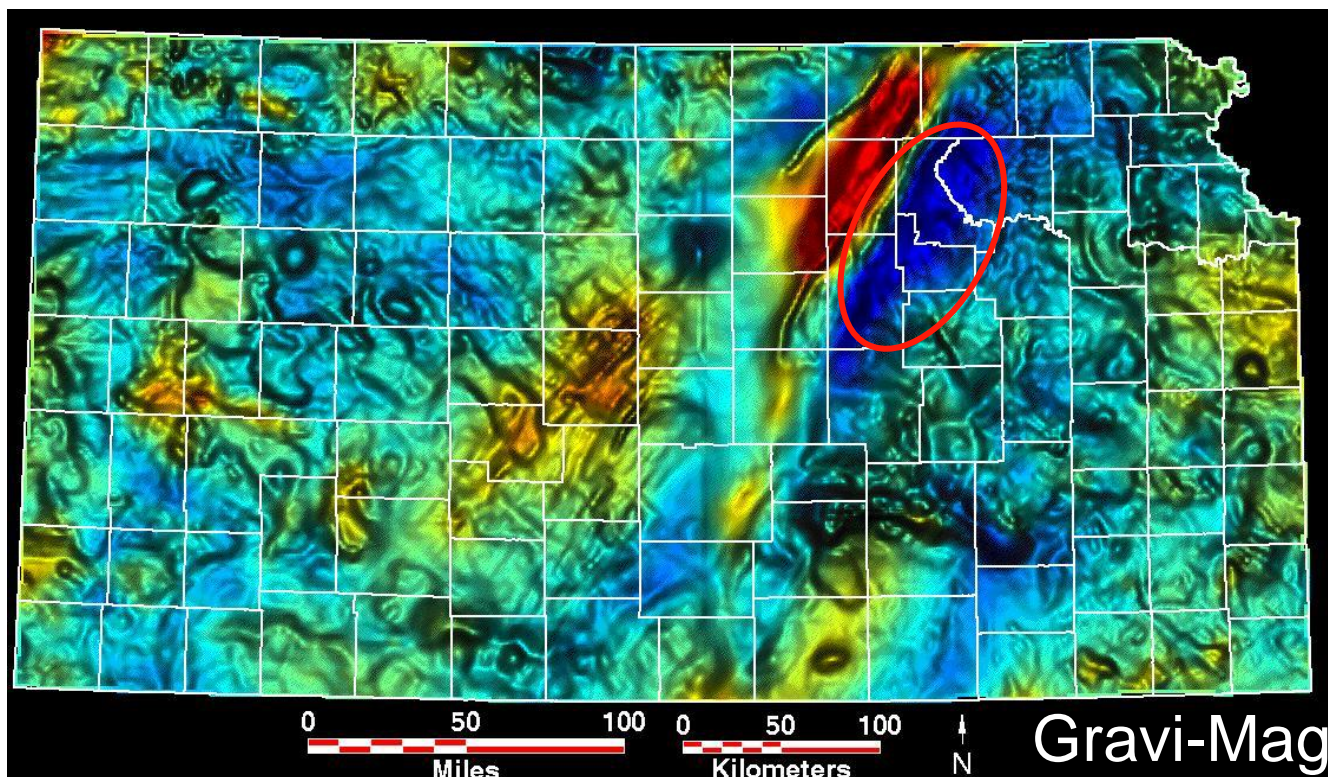
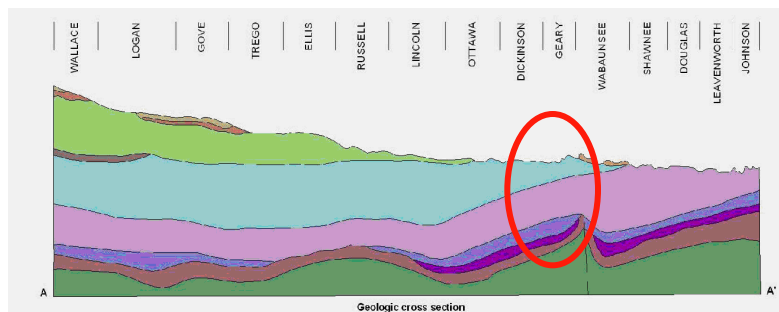
CFA Oil #1 Scott

CFA Oil #1 Heins



Production de type 'reservoir-gas'  
H<sub>2</sub> dissous au sein d'un aquifère

# Premiers résultats de production d'H<sub>2</sub> sur des sites pilotes Kansas

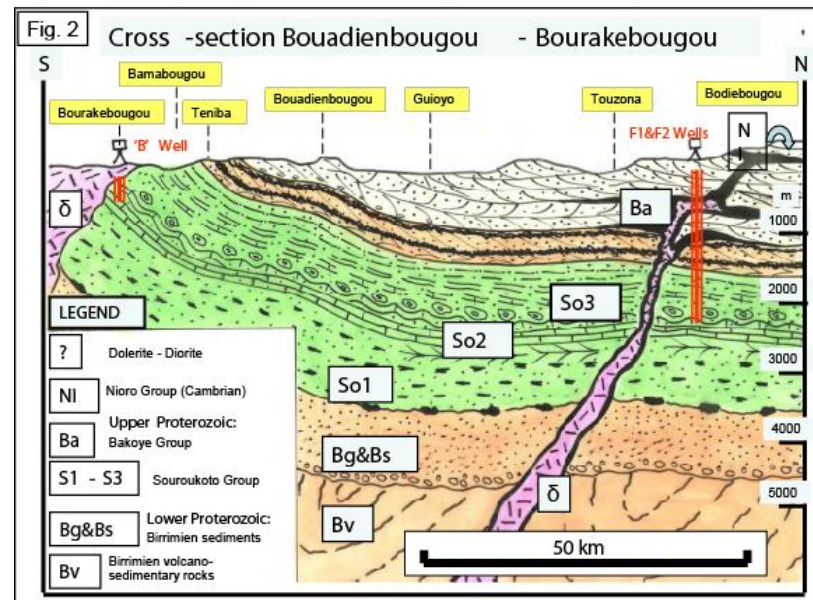
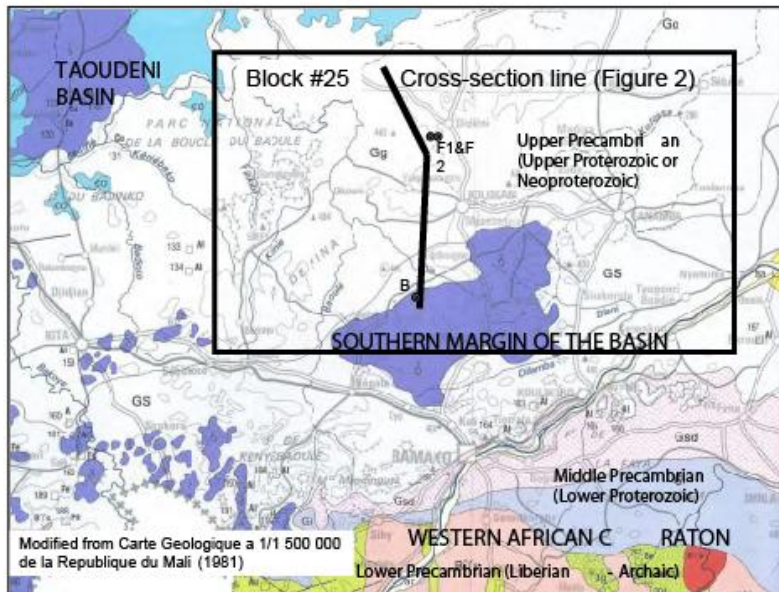




# Sites pilotes

## Exemple du Mali

Fig. 1 Geological setting of the Block #25



# BILAN

- La génération d'H<sub>2</sub> naturel est un phénomène substantiel jusqu'alors très sous-estimé

Nombreux sites, quantités localement intéressantes

Phénomène global lié à la dynamique de la planète  
(zones d'interactions hydrosphère - manteau, ...)

Résulte d'interactions fluides - minéraux  
(oxydation des roches riches en fer, réduction de l'eau, ...)

Dégazage de la planète

Localement: Flux relativement concentrés,  
perdus dans l'hydrosphère et l'atmosphère échappent à l'attraction de la terre

- Source d'énergie durable

Phénomènes liés à la dynamique de la planète



## CONCLUSION:

# L'H<sub>2</sub> naturel existe, pourra-t-on le produire ?

## ✓ Ordres de grandeur minimum des flux:

localement > 10 000 m<sup>3</sup> d'H<sub>2</sub> par jour sur une surface de l'ordre de 10 km<sup>2</sup>

Même avec un taux de récupération de l'ordre de la dizaine de %, ces flux seraient donc compatibles avec une éventuelle production industrielle de cet H<sub>2</sub>.

## ✓ Quelle méthode pour la production de cet H<sub>2</sub> ?

A l'image de l'histoire des HC, le chemin est probablement encore long avant d'envisager une production industrielle de grande ampleur de l'H<sub>2</sub> naturel (+ He)

- Dans certains cas il est possible de produire directement le gaz qui s'échappe spontanément des forages (exemple du Mali),
- Dans d'autres cas quand la pression de gaz n'est pas suffisante pour une production spontanée (exemple du Kansas) il est envisageable de pomper les aquifères saturés en H<sub>2</sub> dissous et de faire dégazer l'H<sub>2</sub> en surface.

